B　会　場

1B01

原爆被曝試料中のEu-152放射能

(金沢大理) °小村和久，中西孝，森本朋子，阪上正信

広島・長崎に原爆が投下されてから30数年を経た現在では，これによる残留放射能と，いままでに行なわれた多くの大規模な核実験によるフォールアウトを区別することは極めて困難である。

演者らは，昨年8月，高性能の可搬型Ge(Li)スペクトロメータを用いて，被爆31年後の広島の環境放射能調査を行なった。^{137}Cs濃度では原爆の影響を確認することはできなかったが，原爆ドーム内で測定したγスペクトル中に原爆中性子による誘導放射能^{152}Euの存在を認めることができた。さらに今年7月の長崎での調査でも被曝した庭石にはっきりとその痕跡を検出することに成功した。^{152}Euは熱中性子捕獲断面積が5900バーンもあり，半減期も12.4年と長いため，被曝後長時間を経た試料による原爆中性子束の推定に有効な核種と考えられる。

本報告では長崎で採取した瓦，花崗岩中の^{152}Euの測定と，これにもとづく中性子束の推定結果について述べる。

◈試料 ―原爆被曝試料として長崎市平野町（爆心直下より~365m，火球の中心より~620m）の屋根瓦および庭の敷石として使われていた花崗岩を採取。長崎におけるブランク試料として，1945年10月の調査で残存放射能の特に高かった長崎市の西山貯水池の底土を採取。原爆と無関係な試料として金沢市内の石屋で入手した2種の花崗岩を，地表あるいは宇宙空間での^{152}Eu生成の可能性を検討するためEu_2O_3試薬およびAllende隕石も測定試料とした。

◈測定 ―細粉化した試料はプラスチック容器（54mmφ×9mmt）につめ，塊状試料は，これとほぼ同形・同大に切り出して線源とした。適当のGe(Li)が空いていなかったため，γ線測定は，低エネルギー用のGe(Li)-LEPS（16mmφ×5mmt）を鉛・鉄・無酸素銅等で遮蔽して行なった。バックグラウンドは40keV付近で0.023cpm/keV，10~400keV領域で4.5cpmであった。γ測定は1試料あたり1~3日間おこなった。

Fig.1，2に，被曝した屋根瓦および被曝していない花崗岩のLEPSスペクトルを比較して示す。前者では^{152}Euからのγ線（122，244，344keV）およびEC壊変にともなうSmのKX線が明瞭に認められ，後者では天然のU，Th系列のピークしか検出されないことがわかる。^{152}Euの定量には，計数率の最も高いKα線（39.52keV 16%，40.12keV 30%）を用いた。計数効率は，既知量の天然ウランを浸みこませた砂と，^{152}Eu線源とから求め，試料中の^{152}Eu原子数を計算した。

◈放射化分析によるEuの定量 ―^{152}Euが検出された被曝試料300~600mgを比較標準試料JG-1，JB-1および W-1とともにKUR（5MW $\phi_{th}\approx 3\times10^{13}$ n/cm²·sec）で1時間，あるいは立教大TRIGA-II（$\phi_{th}\approx 4\times10^{11}$ n/cm²·sec）で4時間照射し，約1ヶ月間冷却した後，1408keV γ線を測定し，試料中のEu含有量を定量した。

◈ 結果

LEPSによる放射能測定，放射化分析によるEu含有量，これらの値をもとに得られた原爆中性子束の推定値をTableにまとめて示す。表中の誤差は計数の統計誤差のみを含んだもので計数効率の不確かさや，被曝地点での中性子スペクトルに関する情報は含んでいない。しかしfactor 2程度の議論はすることができると考えられる。

得られた中性子束の評価について，現在測定中の試料，計数効率の再測定，Ge(Li)による測定結果などとあわせて発表する。

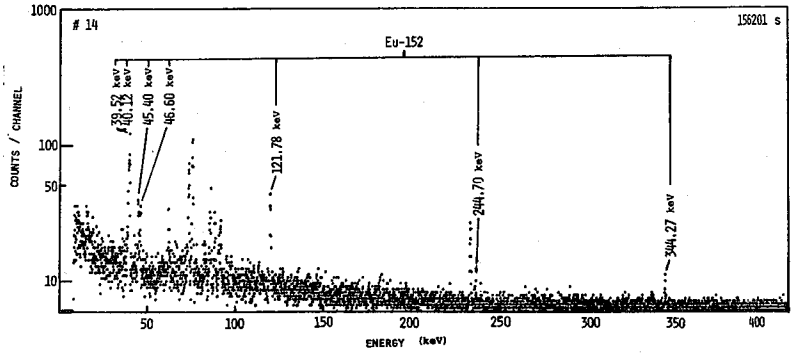


Fig. 1
原爆被曝屋根瓦（長崎市平野町で採取）のLEPSスペクトル

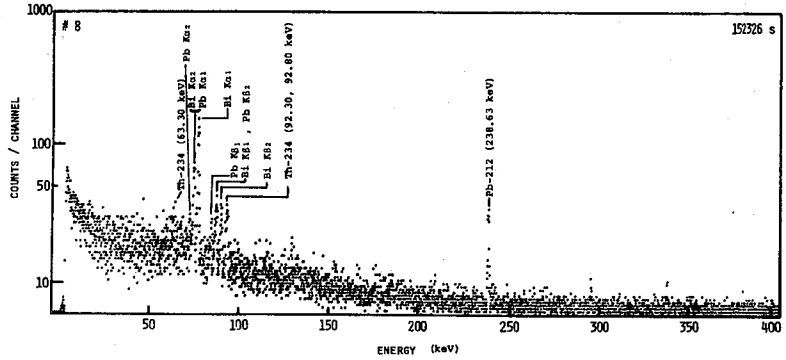


Fig. 2
被曝していない花崗岩のLEPSスペクトル

Table. 長崎原爆の火球中心からの推定距離 620m（火球中心：地上～500m，火球直下からの水平距離：～365m，長崎市平野町）の地点で採取した試料の測定結果

		屋根瓦	庭の敷石（花崗岩）	
LEPS測定	測定試料（g）	25（粉末）	30（20～200メッシュパス）粉末	30（200メッシュパス）粉末
	^{152}Eu 放射能(dps)*	$(3.60 \pm 0.17) \times 10^{-1}$	$(7.46 \pm 1.18) \times 10^{-2}$	$(6.89 \pm 1.04) \times 10^{-2}$
	被曝時に換算(dps)*	2.15 ± 0.10	0.446 ± 0.070	0.412 ± 0.062
放射化分析	Eu濃度(ppm) 放射化分析 比較標準 vs JG-1	1.74 ± 0.08	0.936 ± 0.040	0.953 ± 0.045
	vs JB-1	1.80 ± 0.09	0.971 ± 0.046	0.988 ± 0.051
	vs W-1	1.63 ± 0.08	0.878 ± 0.042	0.894 ± 0.047
	平均 (ppm)	1.72 ± 0.05	0.926 ± 0.025	0.943 ± 0.027
測定試料中の ^{151}Eu原子数 (atoms)		$(8.15 \pm 0.38) \times 10^{16}$	$(5.96 \pm 0.14) \times 10^{16}$	$(5.36 \pm 0.15) \times 10^{16}$
被曝熱中性子線束 (n/cm²)		$(2.53 \pm 0.17) \times 10^{12}$	$(8.11 \pm 1.30) \times 10^{11}$	$(7.36 \pm 1.13) \times 10^{11}$

* 計数効率に不確かさがある。

1B02　^{22}Naを中心とした宇宙線生成核種の生成率の測定

（早大理工研）○長谷部信行・高野　聡・木本俊史
菊池　順・道家忠義

大気降下物中に含まれる放射性核種の降下率の測定を行なった。ここでは、宇宙線生成核種の降下率を中心として議論する。

大気降下物の採集は、1975年2月より開始され、現在も続けられている。大気降下物試料は、ほぼ定期的に月1回採集される。採集器は、plastic sheet（底面積2.6 m^2，高さ約20 cm）2つからなる容器で、早大理工研の建物の屋上（地表からの高さ約10 m）に設置されている。大気降下物は、200 lの容積をもつ2個の容器中で4～8 KWの投げ込みヒーターを用いて蒸発される。濃縮された雨水を更にガス・バーナの弱火で熱し、水分を蒸発させる。蒸発乾燥された残留固形物の総重量は季節によって異なるが、1ヶ月当り100～300 gである。得られた固形試料のうち、約100 gを、直径7 cm、厚さ4 cmの円筒型のplastic容器に詰めてγ線測定試料とする。

この試料に含まれる様々な放射性核種のうち^{22}Na以外の核種についての測定は、1個の3"φ×3" NaI（Tl）を主検出器とする低レベルγ線検出装置によってなされた。この測定では、390～580 keV及び580～890 keVの2つのエネルギー領域の複合ピーク2を主な解析の対象とした。また核種同定を容易にする為に、60ccのGe(Li)検出器を利用した。

大気降下物中に含まれる^{22}Naの比放射能は、極めて弱く、他の核種のγ線に邪魔されてしまう。これを避けるために^{22}Naは3"φ×3" NaI（Tl）を2個用いる同時計数法で測定された。即ち一方のNaIは、1.79 MeV（^{22}Naのsum peak）を中心に幅200 keVのエネルギー範囲内のガンマ線を検出してゲート信号を得るための副検出器とし、他方のNaIを主検出器として残りの消滅γ線と同時計数してエネルギースペクトルを求めた。

1975年2月から1977年2月迄の過去2年間にわたる大気降下物中に含まれる放射性核種の地表レベルにおける降下率の測定がなされた。対象とした核種は、核分裂生成核種の^{106}Ru，^{137}Cs，^{144}Ce、中性子誘導核種の^{54}Mn及び宇宙線生成核種と考えられる^{7}Beと^{22}Naである。これらの核種のうち^{7}Beと^{22}Naの月変化を図に示しておく。これらの値は、念の為に理化学研究所の低レベルγ線検出器を用いて測定した結果と実験誤差内で一致した。

これらの核種についての降下率の月変化は、春または初夏の季節に顕著な極大を示し、冬には極小を示した。これは晩冬あるいは春の季節に、成層圏から対流圏への大気の輸送運動が活発となり、成層圏の空気構成物質を地上に運搬する量が増大する為に起る現象である。

核爆発実験が中国のロプノール地区で1976年10月及び11月に行なわれた。このために、1976年10月以後の^{106}Ru，^{144}Ce及び^{54}Mnの降下率は、非常に増大した。しかし中国の核爆発実験による^{7}Be及び^{22}Naの降下率への影響は見られなかった。

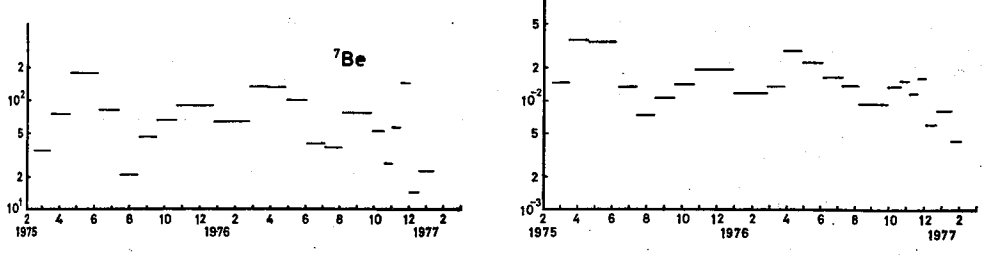
Lal and Peterに依ると、東京地方において成層圏でつくられる^{7}Be及び^{22}Naの平均生成率は、それぞれ2.2×10^{-2}, 2.7×10^{-1} atoms/m²/secであり、対流圏内でのそれら平均生成率は、それぞれ2.7×10^{-2}, 2.9×10^{-1} atoms/m²/secである。成層圏及び対流圏内の平均滞在時間をそれぞれ$\tau_S=1y$と$\tau_T=40d$と仮定し、上述の平均生成率の値を用いて、地表レベルの^{7}Beと^{22}Naの平均降下率を計算するとそれぞれ7.2×10^{1}, 9.5×10^{-3} pCi/m²/dayとなる。

ところで東京における1975年2月から1977年2月迄の平均降下率は、^{7}Beと^{22}Naについてそれぞれ75, 1.7×10^{-2} pCi/m²/dayである。^{7}Beに関する降下率の実測値は、理論値と測定誤差内で良く一致している。成層圏と対流圏でair sampling法によって集められた^{7}Beの濃度は、Lal and Peterの理論値と約50%の誤差内で一致している。従って大気中に含まれる^{7}Beは殆んどが宇宙線によって生成されたものであり、核爆発実験により生成されたものは極めて少ないと結論される。

前に述べたように^{22}Naの降下率も、中国の核爆発実験によって殆んど影響を受けてない。1975年から1977年2月迄の^{22}Naの降下率は、1966年Roedelによって得られた実験結果と、またCignaによって1966～1968年に測定された値と殆んど差がない。このことから、現在における大気中に含まれる^{22}Naは、核爆発実験に起因するものは全く無視することができるとは云えないまでも、その大半が宇宙線起源であると思われる。しかし^{22}Naの実測値は、理論値よりも75%大きく、実験誤差範囲を越えている。これは^{22}Naの降下率の推定に用いたτ_Sとτ_Tの値に依るものではない。実際、τ_Tを30日～60日、τ_S=200日～5年変化させても^{22}Naの降下率は33%変化するにとどまる。この理論と実験との差の原因は、次の事であると思われる。Lal and Peterが^{22}Naの生成率を求めるのに用いた励起関数は、Rudstamの半実験的公式である。^{22}Naは、大気中に0.93%含まれている^{40}Arから生成されるわけだが、この公式は^{22}Naのように標的核から大きく離れた生成核を作る断面積に対しては非常に大きな誤差を生ずる。それ故に、このような数十%の差を議論するには堪えられない。^{40}Arを標的核とした^{22}Naの生成断面積を求める実験は、Brodzinski and Wagmanによって行なわれたものが唯一つあるだけである。このデーターだけでは、^{22}Naの降下率に関する理論と実験との差を定量的に推定することはできない。

我々の^{22}Naの降下率の測定結果に基づいて、Lal and Peterの方法に従い大気中で生成される^{26}Alの降下率を推定すると、7.5×10^{-8} pCi/m²/dayとなる。ところで、Tanaka等の推定によると、宇宙塵起源の^{26}Alの降下率は、7.4×10^{-9} pCi/m²/dayである。これらのことから、従来深海底堆積物中に存在する^{26}Alの大部分は、宇宙塵起源のものであると考えられてきたが、海底泥の^{26}Alは、主として大気起源であると考えられる。

図、^{7}Be及び^{22}Naの降下率の月変化
(単位：pCi/m²/day)



1B03　地下における宇宙線μ中間子生成 ^{53}Mn

(東大核研)°今村峯雄, (立大理)西泉邦彦、(東大物性研)本田雅健

地表における放射性核種の生成に寄与する2次宇宙線成分のうち、中性子は地下1～2mで優勢であるが、それ以下ではμ中間子が反応の中心となっている。従来宇宙線μ中間子による生成放射性核種の研究は主として地球表層物質と宇宙線μ中間子の相互作用を明らかにする目的で数多く報告されて来た。一方これを応用する立場からは、^{26}Al, ^{129}I などの長半減期核種の測定例がわずかに見られるのみである。地表物質中の μ^- 中間子生成核種は宇宙線 μ^- 中間子の永年変化の測定に応用できるほか、原理的には地質学上広い応用が可能であるにもかかわらずこの方法論が現状にとどまっている主因はその実験上の難点にある。^{26}Al や ^{129}I では検出のために大量の試料を要したり、特殊な鉱床にしか適用できないといったことがあげられる。この点では $Fe(\mu^-, \nu xn)^{53}Mn$ を利用する方法は、鉄鉱物の普遍性と ^{53}Mn 検出の感度の高さという点で前2者より優れていると考えられる。

こうして鉄鉱物中に誘起される ^{53}Mn は、しかし、やはり極めて微量であり、なおかつ鉱物中に含まれるマンガンにより放射能的に希釈されている。こうした比放射能の低い ^{53}Mn 検出上の難点は、放射化法 ($^{53}Mn(n,\gamma)^{54}Mn$) における $^{55}Mn(n,2n)^{54}Mn$ の妨害反応であって、これを克服する方法は (1) ^{53}Mn を ^{55}Mn に対して同位体濃縮する。(2) 非常に熱化された中性子によって放射化を行なう。(3) Mnの含有量が極めて小さい鉄鉱物を選別する。かのいずれかが考えられる。(3)の限界は普遍的な鉄鉱物がどのようなMn含有量を有しているかで決定される。マグネタイト, ヘマタイト, パイライトについて測定した結果、各々数百～2千ppm, 1000～2000 ppm, 20～数十ppmという結果が得られ、パイライト(FeS_2)がこうした研究に適していることが明らかとなった。一方(2)の可能性を探るためKURの熱中性子柱(TC)でgraphiteの厚さ(位置)と線質の関係を調べた。熱中性子束と速中性子束の変化をみるため $^{59}Co(n,\gamma)$, $^{54}Fe(n,p)$, $^{55}Mn(n,2n)$ をモニターとして調べた。結果は図1に示してある。graphiteの厚さが厚い程

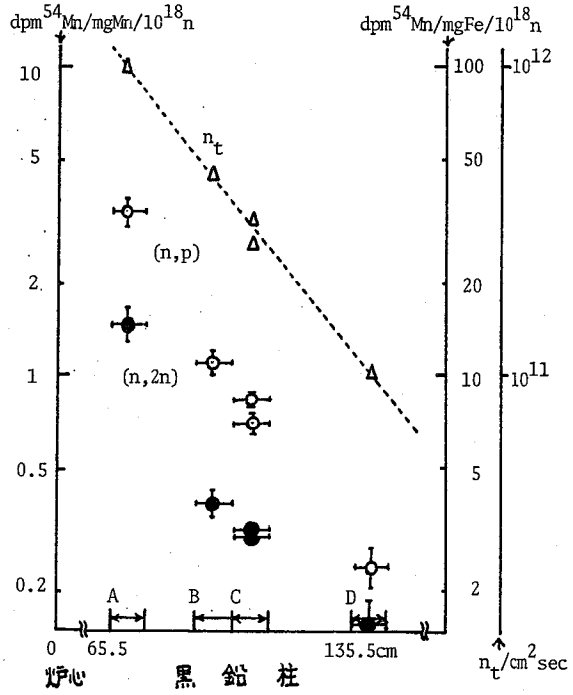


図1. KUR-TCにおける線束特性

もちろん線質はよくなるが、熱中性子束の減少を伴うため、実際上は試料の大きさによって最適条件が決定されることになる。

同位体的に^{53}Mnを濃縮する方法は、検出には最も優れた方法と云える。 例えば同位体分離での回収率は 10~12%，濃縮比~400 なのでJRR3 VG孔で10^{19} n/cm^2 で照射しても，KUR-TC での照射(~10^{18} n/cm^2) に位べ 同じ条件で (n,2n) 反応よりの寄与を2桁小さくできることになる。 しかし同位体分離という step が加わるので実験が複雑になるのが難点である。

以上の考察をふまえ、予備実験として山形産の地表近くで産出したパイライト試料について，KUR-TC で照射を行ない検出を試みた。 試料は地質調査所佐々木昭氏より提供を受け、鉱物生成年代 3百万年以上と推定されており、NAA，AASの結果 Fe 46% のほぼ純粋な FeS_2 で Mnは 42ppm であった。(50メッシュ以上のフラクションの値，P#50)。 酸化をうけて生じた硫酸塩を希塩酸でとり除き、50メッシュ以上の粉末 約290g を試料として用いた。 まず硝酸で分解し、生じた硫黄をろ別し、8N HCl溶液よりFeをイソプロピルエーテルに抽出除去した。NaOH溶液中で Mnを Feと共沈させ最後に陰イオン交換で Mnを精製した。照射試料は MnO_2として高純Al箔上にマウントし、標準試料やblank試料と共に KUR-TC で20週間連続照射した。(nvt= 1.5×10^{18} n/cm^2)。 放射化学分離後 Ge(Li) (835 KeV ^{54}Mn peak に対し 2.3%の測定効率) で γ線測定を行ない表1の結果を得た。 化学処理をしたblankと未処理の試薬Mnより求めた(n,2n)の寄与を差し引き 38±55 dpm^{54}Mn/gMn (±2σ)を得た。これは 0.0037±.0053 dpm^{53}Mn/Kg・パイライト に相当する。深さhにおける μ^-による生成率を $P=I_{\mu^-}(h)\cdot f_c f_d f_n$ atoms/Kg day とする。

表1. パイライト試料の ^{53}Mn 放射化分析

試料	Mn (mg)	全計数時間(分)	^{54}Mn (dpm) ±2σ	^{54}Mn (dpm/mgMn) ^{54}Fe (n,p) 補正後±2σ	
P#50	3.52	34694	1.54±.17	0.430±.049 **	
Blank	6.51	11213	2.43±.40	0.372±.062	av. 0.392 ±.026
Mn試薬 A	15.21	14035	5.82±.41	0.382±.027	
B	5.36	32714	2.27±.21	0.421±.039	
Fe試薬 A	3.97 mgFe	562	43.1 ±4.3	10.9±1.1	10.7±.5 dpm/mgFe
B	5.59	1293	58.1 ±3.2	10.4±0.6	
^{53}Mn標準A*	0.745	5422	31.7 ±1.2	42.5±1.6	434±14 dpm/dpm^{53}Mn
B*	0.83	3851	34.8 ±1.4	41.8±1.7	

* 標準溶液 0.0966 dpm ^{53}Mn/mg Mn より調製。

** Excess ^{54}Mn = 0.038±.055 dpm ^{54}Mn/mg Mn → 0.008±.012 dpm^{53}Mn/KgFe

パイライト中で静止したμ^-中間子がFe原子に吸収される確率 $f_d=0.45$，1s・μ^-から核に吸収される確率 $f_c=0.9$，^{56}Fe(μ^-,ν3n)に対する $f_{n=3}=0.1$，^{54}Fe(μ^-,νn)，$f_{n=1}=0.5$と仮定すると平均強度 $\overline{I_{\mu^-}}(h)=109\pm156$ atoms/Kg・d となり地下における静止μ^-強度と深さの相関より飽和値を仮定すると平均深度 8 mwe の上限を得る。

1B04

イン石・月・地球における"奇妙な"宇宙線生成キセノン

（金沢大・理）　坂本　浩

〈序〉　Xeの安定同位体は9個ある。その存在度パターンは，(i)始源的捕獲成分，(ii)宇宙線照射(spallation of Ba, RE, etc. & n-capture by ^{127}I, ^{130}Ta, etc.)，(iii) ^{129}I ($T_{1/2}$=17m.y.)のβ⁻壊変，(iv) ^{238}U, ^{244}Pu，超重元素(?)の自発核分裂や^{235}U+nの核分裂，等の寄与により多様に変動している。それぞれの寄与の内容・度合は太陽系の起源・歴史の貴重な記録として興味深いが，成分解析は容易でない。演者は極少の仮定と(偏見)で解く方法を見出し，イン石・月・地球のXeデータ全般を概観しつゝある。ここでは，最も単純な^{124}Xe, ^{126}Xe, ^{130}Xeの同位体セットの解析から得られた(ii)の宇宙線生成成分を議題とする。

〈実験データ〉　解析の対象としたイン石のXe同位体データは11のイン石の粒度別ないし段階加熱法による18の報文値。月試料については，粒度別ないし段階加熱法による10のFines，6のBreccias，11のRocksの報文値。地球試料は実験のタイプを問わず殆んど全部(granite, thucholite, 天然ガス，火山岩等)を含む。

〈解析法〉　2成分 $(^{i}Xe)_m = (^{i}Xe)_t + (^{i}Xe)_c$，$i$=124, 126, 130，を仮定する。但し，mは測定値，t，cは各trapped, cosmic-ray induced components。この仮定は，1つの試料の粒度フラクション，温度フラクション，或は同タイプの全岩試料についての$(^{124}Xe/^{130}Xe)_m$ vs $(^{126}Xe/^{130}Xe)_m$ plotの直線相関により妥当である。直線の端成分がtとcの成分である。c成分は，ターゲット組成，宇宙線スペクトルにより異る試料片乃至一部のフラクションで異ると考えられる。試料片毎に得られる直線の勾配(S)と切片(I)との関係，$I = -(^{126}Xe/^{130}Xe)_t \cdot S + (^{124}Xe/^{130}Xe)_t$，但し $S = [(^{124}Xe/^{130}Xe)_c - (^{124}Xe/^{130}Xe)_t]/[(^{126}Xe/^{130}Xe)_c - (^{126}Xe/^{130}Xe)_t]$，から t成分が決る(脚注および ref.1)。

さらに，$(^{130}Xe/^{126}Xe)_m = S' \cdot (^{124}Xe/^{126}Xe)_m - S'(^{124}Xe/^{126}Xe)_t + (^{130}Xe/^{126}Xe)_t$ …(1)

但し，$S' = [(^{130}Xe/^{126}Xe)_c - (^{130}Xe/^{126}Xe)_t]/[(^{124}Xe/^{126}Xe)_c - (^{124}Xe/^{126}Xe)_t]$ で，$(^{124}Xe/^{126}Xe)_t = 1.13$，$(^{130}Xe/^{126}Xe)_t = 41.7$ (脚注の値より)であり，また$(^{130}Xe/^{126}Xe)_c \lesssim 1$ (別に証明可)であるから，$(^{124}Xe/^{126}Xe)_c \fallingdotseq 1.13 - \dfrac{41.7}{S'}$ …(2)

つまり，試料毎に得られる直線[式(1)]の勾配S'から宇宙線生成比$(^{124}Xe/^{126}Xe)_c$が求められる。

〈結果〉　図1,3はイン石，図2は月，図4は地球の$(^{130}Xe/^{126}Xe)_m$ vs $(^{124}Xe/^{126}Xe)_m$ plot [式(1)]である。段階加熱データでは，1つの試料の大部分の温度フラクション(特に高温)は1つ乃至1つ以上の直線を決める。直線に乗らない点は別の試料でdefineされる直線に属するようである。つまり，イン石や月の異るタイプで特徴付けられるc成分が，1つの試料内の異るsitesに存在していることが判る。

各図には，式(2)から求めた$(^{124}Xe/^{126}Xe)_c$の値を記入してあるが，それは月のbreccias

[脚注] ^{129}Xeを除く他の同位体のt成分を類似の方法で決り，その結果はイン石，月のすべてに共通で^{124}Xe, ^{126}Xe, ^{128}Xe, ^{130}Xe, ^{131}Xe, ^{132}Xe, ^{134}Xe, ^{136}Xeにつき0.027, 0.024, 0.505, ≡1, 4.96, 6.05, 2.40, 1.94 (誤差は最後の桁で±1~2)。これは今まで使われてきた諸値：地球大気，AVCC, SUCOR などとは異る(図1~4の✿)が，SabuとManuel ref.2)が別の方法で得た値とほゞ一致する。地球試料は大気の値と関係づけられ，上のイン石・月のt成分とは質量分別効果の差として理解できそうである。

thucholite, granite (Carney Lake G.) の −0.5 から炭素質コンドライト Allende の +2.6 余にわたる。月の fines や rocks, 普通コンドライト Bruderheim の全岩, エイコンドライト Pasamonte などは 0.4〜0.7 を示す。この値は従来導かれていた値と一致し, Ba および軽希土類の spallation で説明できる。$(^{124}Xe/^{126}Xe)_c \leq 0$ および $\gtrsim 1$ となる核反応は知られていない。前者は七成分に対して ^{124}Xe を極端に減少させる効果, 後者は ^{126}Xe を減少ないし ^{124}Xe を増加する核過程を考えなければならない。これらの"奇妙な" $(^{124}Xe/^{126}Xe)_c$ を作った場所としては, 1つには超新星かも知れない。より高精度のデータの蓄積と共に, Xe 生成核反応の知識が強く望まれる。

Ref. 1) K. Sakamoto, Proc. US-JAPAN Joint Seminar on Rare Gas Abundance and Isotopic Constraints on the Origin and Evolution of the Earth's Atmosphere, June 28 ~ July 1 (1977), to be published (U. of Tokyo)

Ref. 2) D.D. Sabu and O.K. Manuel, Nature, 251 21 (1974)

Fig.1 Meteoritic

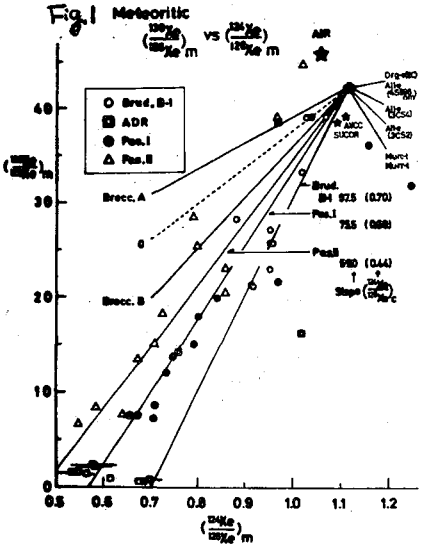


Fig.2 Lunar

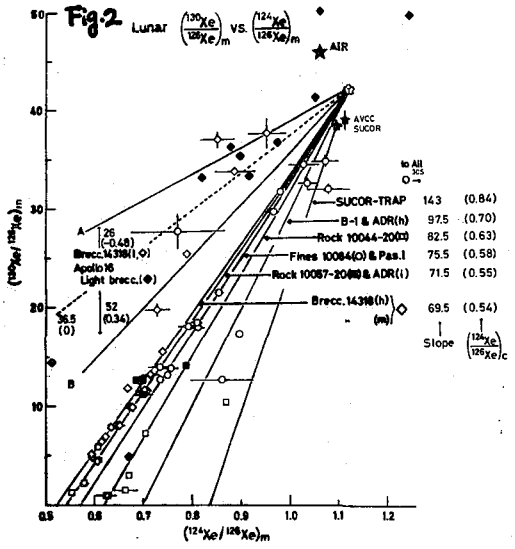


Fig.3 Carb. Cond.

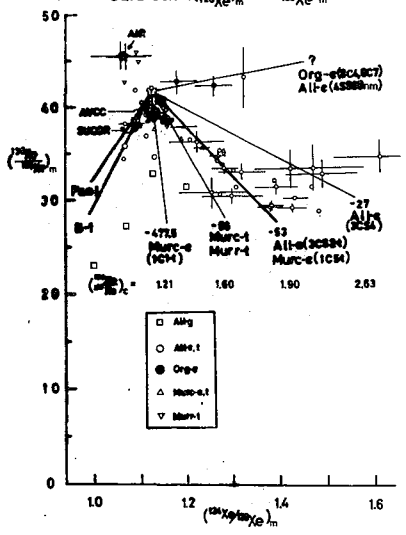
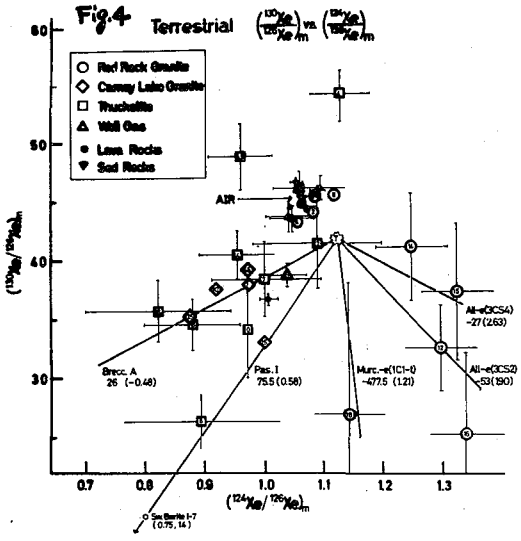


Fig.4 Terrestrial



1B05　陽子照射したアルミニウム中のマグネシウム安定同位体の生成断面積

（東大物性研）°仁藤　修・本田雅健

最近，炭素質コンドライトと呼ばれる最も始原的な成分を含む隕石の中から，同位体分別効果や，既知の核壊変や核反応では説明のつかないいわゆる同位体比異常の発見が報告されるようになった。これまで酸素，ネオン，マグネシウム，キセノンなどの元素に見出されているが、太陽系の成因を考察する材料として注目されている。マグネシウムについては+10％に及ぶ^{26}Mgの過剰が報告されており、Al/Mg比との相関から，^{26}Al（半減期 7.2×10^{5}年）の鉱物内での壊変として説明されている。^{26}Alの成因は^{26}Mg(p,n)^{26}Alや^{27}Al(p,pn)^{26}Al等の陽子照射が考えられ，このような照射があれば直接マグネシウムを生成する核反応も起り得る。安定同位体を生成する核反応の断面積を求めるには、質量分析等により核反応生成物を直接測定しなければならず、測定上の困難から希ガスを除いてほとんど行なわれていない。

マグネシウムを生成する核反応の断面積を求め，その同位体比に変動を及ぼす核反応条件について基礎的検討を加えるため，今回はアルミニウムを標的として陽子照射し、標的からマグネシウムを化学分離して，質量分析計で同位体比を測定することによって，^{24}Mg，^{25}Mg，^{26}Mgを生成する励起関数を求めた。

［実験］　陽子照射　MARZ gradeの高純度アルミニウム板（0.051cm厚, Mg<0.6ppm）を標的として，これを3枚スタックとして理研サイクロトロンで3.7時間，15MeV陽子による照射（I；~7μA, total proton；5.3×10^{17}），23枚を核研FMサイクロトロンで21時間，52MeV陽子により照射（I；0.45μA, total proton；2.0×10^{17}）した。

マグネシウムの分離　照射した標的をbeamの当った部分を切断し，塩酸に溶解，

図-1.

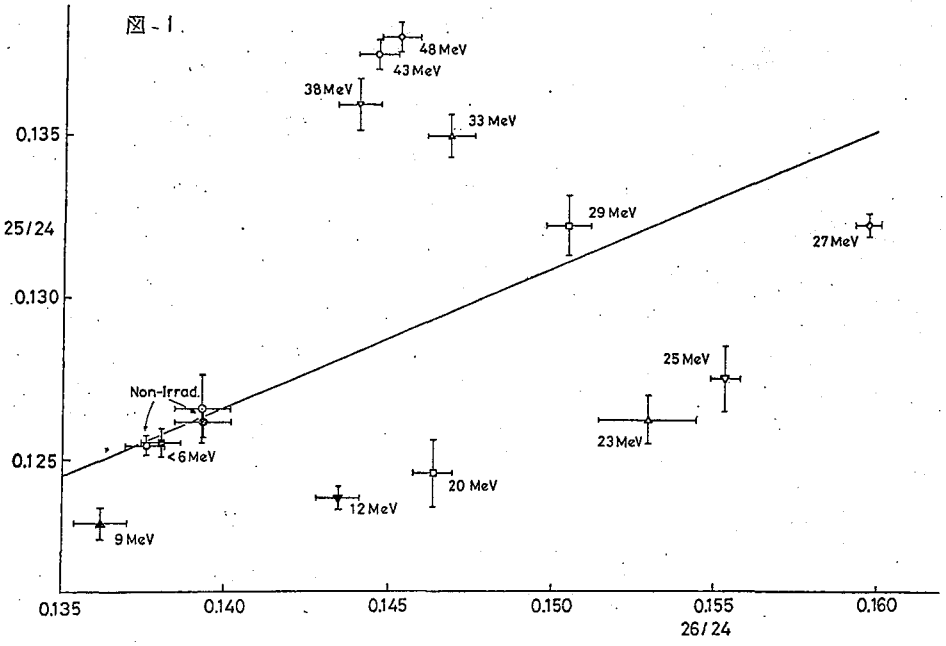


表-1

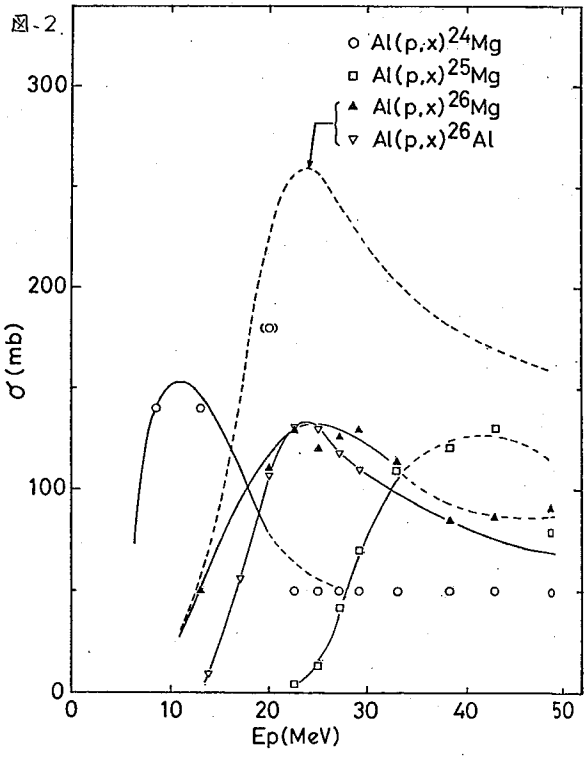
Ep(MeV)	$\Delta^{25}Mg$(%)	$\Delta^{26}Mg$(%)	Mg in eluent
< 6	- 0.5±0.5	- 0.9±0.8	186ng
6-11	- 2.5±0.5	- 2.3±0.8	184ng
11-15	- 1.8±0.4	+ 3.0±0.8	242ng
18-21	- 1.5±1.2	+ 5.1±0.8	373ng
21-24	- 0.2±1.0	+ 9.8±1.3	272ng
24-26	+ 0.7±1.1	+11.5±0.8	215ng
26-28	+ 5.4±0.4	+16.2±0.6	168ng
28-30	+ 5.4±0.8	+ 9.4±0.7	288ng
32-34	+ 7.6±0.6	+ 6.8±0.7	351ng
37-39	+ 8.4±0.7	+ 4.7±0.7	342ng
42-44	+ 9.6±0.5	+ 5.2±0.7	325ng
48-49	+10.0±0.4	+ 5.6±0.7	241ng

乾固ののち蒸留水とアンモニア水でpH>7としてアセチルアセトン-クロロホルム溶液でアルミニウムを抽出、水相を1N塩酸溶液として陽イオン交換によりマグネシウムを分離した。溶離液中のマグネシウムは原子吸光法により定量した。

質量分析　化学分離したマグネシウム($2\sim6\times10^{-8}$g)をシリカゲルとともにレニウムフィラメント上に載せ、表面電離型質量分析計(MS-5, R=30cm, 90°)で二次電子増倍管を用いて測定した。

[結果]　図-1に当った陽子エネルギーの平均値とともに測定結果を示す。二次電子増倍管のmass discrimination補正として($\times\sqrt{m_2/m_1}$)を行なった値で、誤差はstandard deviationである。測定時期、測定条件の違いにより、未照射試料の値に若干系統的な差を生じているが、これらの平均値を通るmass fractionation lineを合わせて示した。表-1に負在度から同位体比の変動の最も少ない^{24}Mgを基準に^{25}Mg, ^{26}Mgの未照射試料からの変動の割合を示した。また最後の欄に溶離液中の回収マグネシウムの全量を示した。これらの値、および平行して行なった同位体希釈法による化学収率の測定(~97%)から核反応の式を用いて核反応断面積が求められる。Q値から陽子エネルギーが~21MeV以上では、^{25}Mgも生成すると考えられるため、ここではこれらのエネルギー範囲では^{24}Mgの生成断面積を50mbと仮定してnormalizeし、^{25}Mg, ^{26}Mgの生成断面積を求め、図-2にそれぞれの反応の励起関数を、放射能測定から求めた^{26}Al生成の励起関数とともに示した。

図-2.



1B06

^{91}Nb の半減期測定

(東大物性研) ○牧野友子、本田雅健

<序論>

^{91}Nb の半減期は、10^3～10^4年と見積もられているが、まだ実験値は求められていない。^{91}Nb はECにより^{91}Zr-groundに崩壊するので、ZrX線が測定されるのみである。先に、^{92}Nb の半減期を求めるために調製した試料を用いて、ZrX線を測定することを試みた。幸い、ZrX線を出して崩壊するNb核種のうち^{92}Nbはその半減期が10^7年のオーダーなので無視でき、^{92}Nb^m ($\tau_{\frac{1}{2}}$:10.16d.)はγ線測定により充分に崩壊していることが確かめられている。また^{91}Nb^{m}はγ線測定の結果無視できたので、質量分析の結果と合わせて^{91}Nb の半減期を求めた。

<X線測定>

試料は、東北大学金属材料研究所のJMTRで中性子照射(total flux: 6.9×10^{20} n_{th}/cm^2)したMo金属中に生成したNb放射能を、放射化学的に分離精製し、テフロン片の上に乾かしたものである。(この試料中の^{92}Nb、及び^{94}Nb の放射能は、γ線測定により、それぞれ、6.4±0.6 dpm; 1600±40 dpmと求められた。) X線測定は、立大原研のPure Ge(キャンベラ、7410)を用いた。計数効率を求めるため、^{241}Am, ^{57}Co 及び^{137}Cs (Amersham製)standardのX, γ線を測定した。^{241}Amの場合に得られた、X及びγ線のスペクトルをFig.2に示した。^{137}Cs, ^{57}Coの結果と合わせて、計数効率はFig.3のように示された。^{91}Nb^{m}の約1半減期後に再びZrX線を測定し、^{91}Nb^{m}からのZrX線の寄与は無視できることを確認した。得られた結果を次頁に示す。なお、NbX線(Fig.4)は、^{93}Nb^m ($\tau_{\frac{1}{2}}$:13.6y.)によると考えられる。ZrX線/NbX線の強度比は一定(<1%)であった。

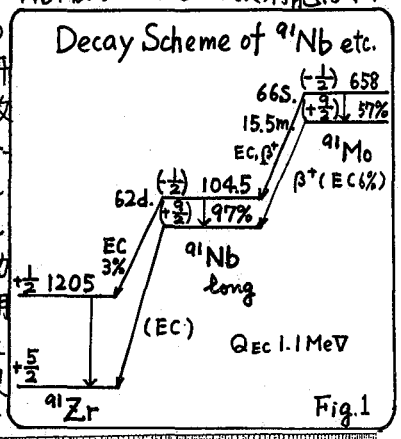


Fig.1

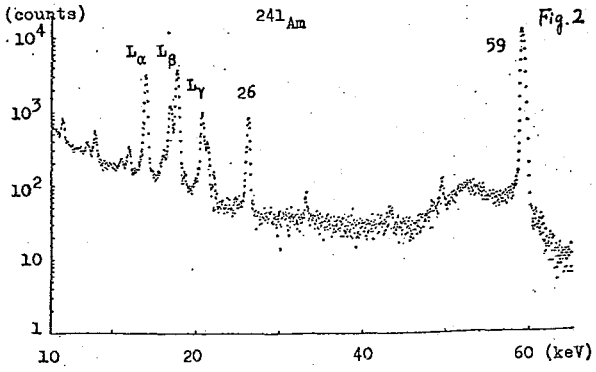


Fig.2

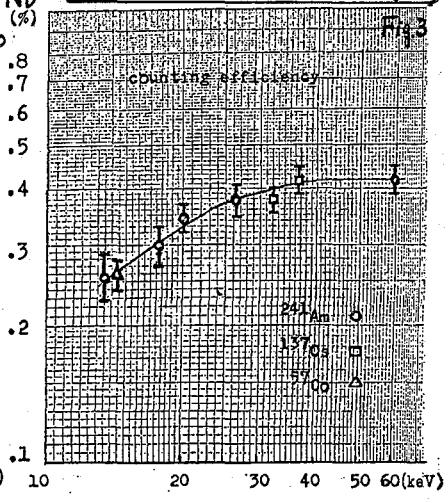


Fig.3

standards (May 19, '77)		energy	$I_{relative}$	counting data	etficiency
	^{241}Am	13.9 (keV)	35.1 ± 2.5	8090 ± 50 (cpm)	0.26 ± 0.03 (%)
		17.75	53.2 ± 3.8	14500 ± 70	0.30 ± 0.03
		20.08	13.3 ± 1.0	4140 ± 40	0.35 ± 0.03
		26.345	6.2 ± 0.5	2120 ± 30	0.38 ± 0.03
		59.537	100	37800 ± 110	0.42 ± 0.03
	^{137}Cs	32.1 (5.7%)		5250 ± 30	0.38 ± 0.03
		36.5 (1.3%)		1330 ± 20	0.42 ± 0.03
	^{57}Co	14.41 (9.7%)		1930 ± 20	0.26 ± 0.02

sample			etficiency	K_x
• March 25, '77	Zr K_α	99.9 ± 3.4 (cpm)	0.20 (%)	58500 ± 6200 (dpm)
	(Nb K_α	154 ± 4	0.21	86300 ± 6500)
• May 19, '77	Zr K_α	127 ± 2	0.28	52900 ± 5400
	(Nb K_α	191 ± 2	0.29	77500 ± 5500)
			av. Zr K_x	55300 ± 4100

<質量分析>

質量分析は、東大物性研表面電離型固体試料用質量分析計（AEI MS-5）を用いた。Re のシングルフィラメントに試料を載せ、^{91}Nb に対する、^{92}Nb 及び ^{94}Nb の同位体比を測定した。

$^{91}Nb/^{92}Nb$: 0.238 ± 0.013

$^{91}Nb/^{94}Nb$: 1.53 ± 0.15

<^{91}Nb の半減期>

X線測定の結果と質量分析の結果より、^{92}Nb 及び ^{94}Nb の半減期を用いて、^{91}Nb の半減期を求めると、それぞれ約900年と求められた。（下表参照）

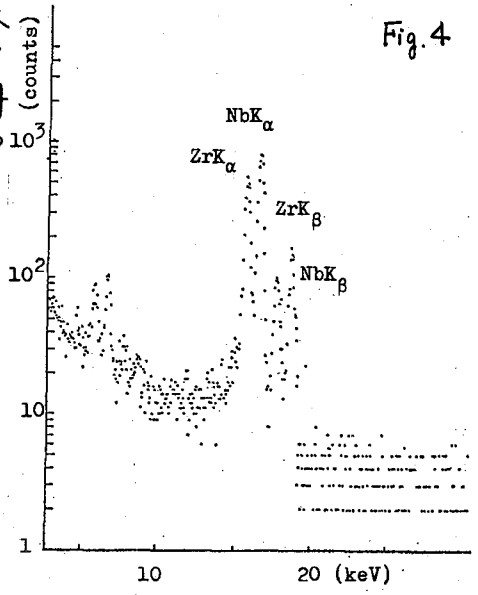


Fig. 4

— Half-Life of ^{91}Nb —

	Atomic Ratio	Activity Ratio	Data Used	Half-Life of ^{91}Nb
$^{91}Nb/^{92}Nb$	0.238 ± 0.013	(8.66 ± 0.85) × 10^3	$\tau_{\frac{1}{2}}$ (^{92}Nb) (3.3 ± 0.5) × 10^7 y.*	(9.1 ± 1.7) × 10^2 y.
$^{91}Nb/^{94}Nb$	1.53 ± 0.15	34.7 ± 2.0	$\tau_{\frac{1}{2}}$ (^{94}Nb) (2.03 ± 0.16) × 10^4 y.	(9.0 ± 1.2) × 10^2 y.
			av.	(9.0 ± 1.4) × 10^2 y.

* T. Makino, M. Honda, Geochim. Cosmochim. Acta 41, (1977)

1B07　^{211}Atおよび娘核^{207}Biの半減期測定

（都立大理）○矢野倉　実，中原　弘道
（新潟大理）　宮野　和政

目的と方法　^{207}Biはγ線標準線源として広く用いられて，崩壊形式もよく研究されているにもかかわらず，その半減期DATAは28年～50年と報告されて，いずれも信頼しえない。また^{207}Biの二つの製法（^{211}Atと^{207}Po）によって系統的な差があるように思われる。したがって本研究ではすでに報告してある^{209}Bi(p,3n)^{207}Po$\xrightarrow{EC}$^{207}Biの親子関係による半減期の決定につづいて，^{209}Bi(α,2n)^{211}At$\underset{\alpha}{\overset{EC}{\rightleftarrows}}^{211}Po\xrightarrow{\alpha}^{207}Bi\rightarrow$^{207}Pbによる追試をこころみた。

方法1は^{211}Atのα線の減衰により崩壊常数を強度比より^{211}AtのEC/α分岐比を決定し，液体シンチレーションカウンターによってα線の絶対測定をおこない，^{207}Biの原子数を決定する。^{211}Atが十分減衰してから，^{207}Biを液体のまま，および固体として，定立体角法でγ線を測定し，以上により^{207}Biの半減期を決定した。

方法2は^{211}Poと^{207}Biから^{207}Pbの同じ励起状態への遷移があるので，各々からのγ線の強度比より^{207}Biの半減期を算出する方法であり，これはGe(Li)検出器の検出効率や内部転換係数（理論値）を使用せずにすむという利点を有する。

実験　高純度ビスマスをアルミはく上に約1mg/cm²真空蒸着し，アルミのキャッチャーホイルをかさねたもの，および同じビスマスを板状に加工したものをスタックとしてターゲットとした。理化学研究所のサイクロトロンで，α粒子約1μA 1時間照射した。入射エネルギーを副反応の^{209}Bi(α,3n)^{210}AtのQ値−28MeVをこえないようにアルミのアブソーバーで調節した。

I　アルミキャッチャーホイル上に反跳した，^{211}Atとその娘核のα線をSi−Au検出器で測定した。そのスペクトルを図1に示す。この図より^{211}Poと^{211}Atからのα線の強度比より^{211}AtのEC/αの崩壊比が求まり，^{211}Poからの3本のα線の強度比から^{207}Pbの各レベルへの分岐比を求めることが出来た。

II　板状のビスマスを少量の王水にとかし，さらに塩酸溶液としたのち，ジイソプロピルエーテルでAtを有機層に抽出し，ビスマスと分離する。さらにこのAtを塩酸ヒドロキシルアミン溶液で水層に逆抽出した。その一部0.1mlおよび1mlを分取してインスタゲル（水溶液試料用の市販シンチレーター）を加えて20mlとした。それを所定のバイアルにとり液シンとPHAで測定することによってビスマスからの分離時の^{211}Atの絶対崩壊率を決定した。

III　のこりの^{211}Atの水溶液20mlを液体のまま所定のバイアルに入れ，IAEAのγ線標準線源および液シンで校正した所定容器の^{60}Co，^{137}Csで校正したGe(Li)−2kPHAでその放出γ線を測定し^{211}Atの減衰と^{207}Biの成長を観測した。

IV　この水溶液試料中の^{211}Atが十分に減衰してから^{207}Biのγ線をバイアルのまま測定した。さらに10mlに分け各々，Biのキャリヤー5mgを加えてのち，リン酸二アンモニウム溶液を加えて，リン酸ビスマスとして沈殿を生成させ，沪別，水洗して固体状の^{207}Biのγ線用の線源とし，上記のGe(Li)検出器で測定して^{207}Biの崩壊率を求めた。

結果　方法1による。実験Iのα線および実験IIIのγ線の測定を，連続4半

減期以上おこない，その強度変化より^{211}Atの半減期を7.23±0.02 hoursと最小二乗法で決定した。また^{211}Atの絶対崩壊率は液シンによるスペクトル解析で求めた。さらに実験Ⅰの Si-Au 検出器による α 線の測定により^{211}Atの α/EC 分岐比を 0.417/0.583 と求めて，^{207}Biの原子数を決定した。また実験Ⅳで ^{207}Biの γ 線を測定し，液体の場合と固体の場合について Ge(Li) 検出器の検出効率，および γ 線の分岐比，内部転換係数（理論値）によって測定値を補正して，^{207}Biの絶対崩壊率を決定した。上記の^{207}Biの原子数とあわせて半減期を35.9±3.2年とした。

方法2は実験Ⅲの γ 線強度の時間変化において 570 keV が二成分からなっている。これは図2に示すように^{211}Poと^{207}Biから^{207}Pbの同じレベルへの遷移があることで説明できる。実験Ⅳで^{211}Atが十分減衰してから γ 線を測定し，^{207}Biと^{211}Poからの γ 線の強度比が求まった。ここで二成分の間の関係は次のように示せる。

$$\begin{pmatrix}{}^{211}\mathrm{Po}\text{からの}\\ \gamma\text{線強度}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}{}^{211}\mathrm{At}\text{の量}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}{}^{211}\mathrm{At}\text{の EC}\\ \text{分岐比}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}{}^{211}\mathrm{Po}\text{の } 6.88\,\mathrm{MeV}\\ \alpha\text{の分岐比}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}{}^{211}\mathrm{At}\text{の}\\ \lambda\end{pmatrix}\begin{pmatrix}570\,\mathrm{keV}\ \gamma\text{の}\\ \text{検出効率}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}570\,\mathrm{keV}\ E2\text{の}\\ \text{内部転換係数}\end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix}{}^{207}\mathrm{Bi}\text{からの}\\ \gamma\text{線強度}\end{pmatrix}=\begin{pmatrix}{}^{211}\mathrm{At}\text{の量}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}{}^{211}\mathrm{At}\text{の }\alpha\\ \text{分岐比}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}{}^{207}\mathrm{Bi}\text{の } 570\,\mathrm{keV}\\ \gamma\text{への分岐比}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}{}^{207}\mathrm{Bi}\text{の}\\ \lambda\end{pmatrix}\begin{pmatrix}570\,\mathrm{keV}\ \gamma\text{の}\\ \text{検出効率}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}570\,\mathrm{keV}\ E2\text{の}\\ \text{内部転換係数}\end{pmatrix}$$

ここで両者の比をとれば誤差をふくんだ係数のうちおもなもの3つが相殺されることがわかる。したがって上記の γ 線強度比，^{211}Atの半減期，および実験Ⅰにおける α 線の測定により決定した ^{211}Atの α/EC の分岐比，^{211}Poの 6.88 MeV α 線の分岐比，とあわせて ^{207}Biの半減期を 33.4±0.8 years と決定した。

この値はすでに報告した $^{207}\mathrm{Po}\xrightarrow{\mathrm{EC}}{}^{207}\mathrm{Bi}$ による方法の値 32.3±1.3年 および本研究の方法1の35.9±3.2年の実験誤差の範囲内にあり，また本研究で実験的に証明していない量としては^{207}Biの 570 keV γ 線のブランチングだけであることを考えると，もっとも信頼しうる値だと思われます。

図1

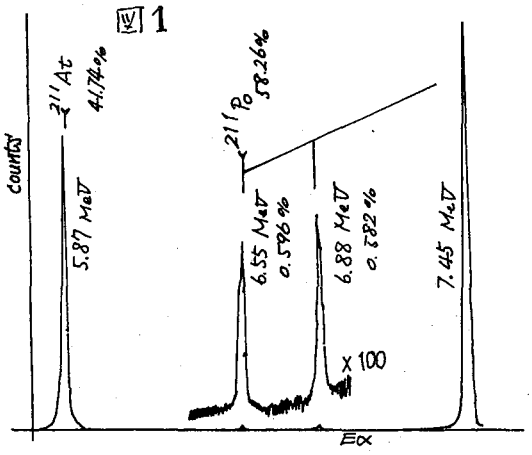
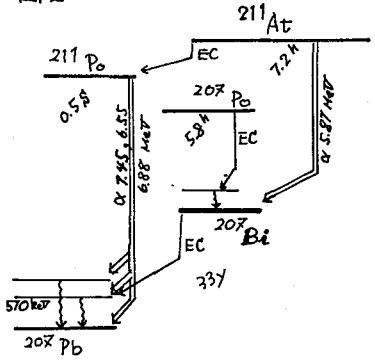


図2



1B08　γ線スペクトル解析法の比較と評価

（京大原子炉）　玉井忠治・松下録治・高田実弥・林　茂樹
○小山睦夫

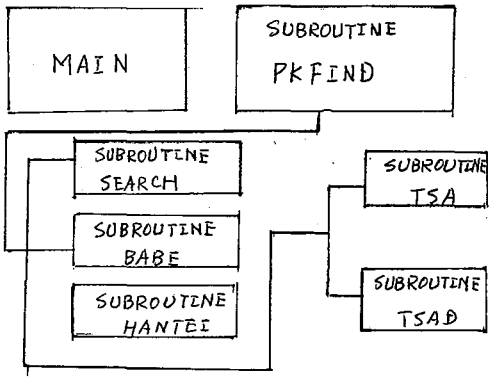
1.

γ線スペクトルの解析，特に面積計算は放射化分析のデータ処理の中で最も重要な部分をしめる。計数値の大きい独立したピークはどんな方法をとっても計算されたデータ間の誤差は高々二三%である。問題は，独立したピークでも統計があまり良くないピーク，多重ピーク，コンプトンあるいはバックスキャターの山の上に乗ったピーク等では，バックグラウンドを如何に差引くか，あるいは，面積を如何に割り振るかによって，得られるピーク面積間の相異は容易に数十パーセントに達する。したがって，形の良いピークだけを計算の対象とし，手計算を行ないコンピューターを用いるデータ処理－特に関数に対するフィッティング法はあまり評価しないという考え方も出て来る。これは，一つには検出器および計測システムの一つ一つに個性があって，ピークの形がガウス関数よりはずれていたり，特にピークの裾の形が変るため，その部分を如何なる関数に近似させるかという問題があるからであろう。

しかし，かりに手計算でこの様なピーク面積を算出するとしても，複数の人間が行なった場合には，ベースラインの採り方や比較的単純な複合ピークの面積の割り振り方には個人差が現れることはしばしば経験する所であるし，また同一個人が計算するにしても，日時が異なったりスペクトルが異なれば評価の仕方が異なることもあり得る。放射化分析をルチーン化するためには，膨大なデータを処理する必要上，如何してもコンピューターにたよらざるを得ない。とすれば，問題はプログラム自身，およびプログラムが良くてもそれの使い方のにあるであろう。そこで，今回は，三種類の質の異なったプログラムによる計算および手計算の4つについて，各種のピークの面積計算を行ない，比例性，再現性等の検討を行なうことを目的とした。

2.

プログラム1．手計算の手法（Covell 法）を主体として取り入れるが，ベースラインや複合ピークの面積配分を合理的かつ主観をまじえないで判定して計算する。

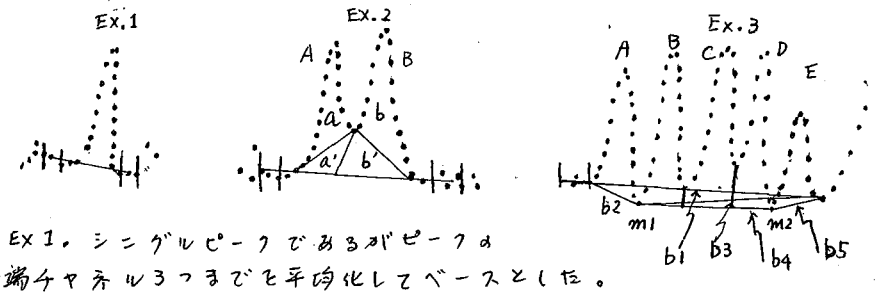


MAINはインプットデータを読みこみ，MT.CR.LP.CP.DISKへの入出力を行なう。スペクトルを読みこめばPKFINDをよび出し面積計算を行ないLP，CP，又はDISKへ出力する。

PKFINDは，SEARCHをよび，ピークの検出を行ない独立ピークか複合ピーク

かを判断し，その多重度をきめる。ついでBASEを呼び，ベースラインをきめる。HANTEIが呼び出され，多重ピークの場合ピークの極少がベースラインとクロスするかどうかをきめたのち，クロスすれば，あらためてベースラインを引きなおす。

ピークが独立あるいは三重以上であれば，TSAが呼ばれ，二重であればTSADが呼ばれ面積計算する。SEARCHのピーク検出は，3ないし5ポイントで一次微分をとり符号および極大極少からそれぞれピークの両端及びピークチャネルを決める。BASEは今の所リニヤーなベースを引くが，ピークの両端のカウント数のαをとり最大5ポイントまでαの間にはいるチャネルのカウントの平均をとってベースラインを決める。HANTEIから，TSA，TSADまでを模型的に示せば次のようになる。



Ex 1．シングルピークであるがピークの両端チャネル3つまでを平均化してベースとした。4チャネル目は，α以上の大きなカウントを持ったためである。

Ex 2．ダブレットの場合aとbの面積を計算し三角形部分をa:b=a':b'の比で割りふる。ピークA＝a+a'　B＝b+b'

Ex 3．先ずb1のベースを引きm1でクロスするのでm1とb2で結びピークAを計算，ついで，b3を引きm2でクロスするのでb4を引き，ピークB，C，Dを分割して計算する。Eはシングレットとしてb5を用いて計算する。

以上のケースでは，シングレットとダブレットおよびEx 3のA，Eのピーク面積はかなり確かであるが，他の三ピークB，C，Dは精度に関しては根拠が少ない。

プログラム2．プログラム1のPKFINDとSEARCHの役割は変らないが，ピーク関数としてガウス関数＋1次又は2次の関数にフィットさせる。コンピューターのCPUメモリーのサイズによるが，目下16Kのそのため，で7つの連積ピークの処理に止まっている。

プログラム3．スムージングを行ない，原スペクトルと比べ原スペクトルの方が大きな値をもつ所は残し，スムージングをくりかえすことによって，ベースラインを消去し，ピークだけを残す方法である。

以上の計算法に，手計算を加え同一スペクトルを処理したときの結果の相異，原因等を考察する。

1B09　α線スペクトル解析用プログラム ALPS

（原 研）　馬場 宏

［目的］

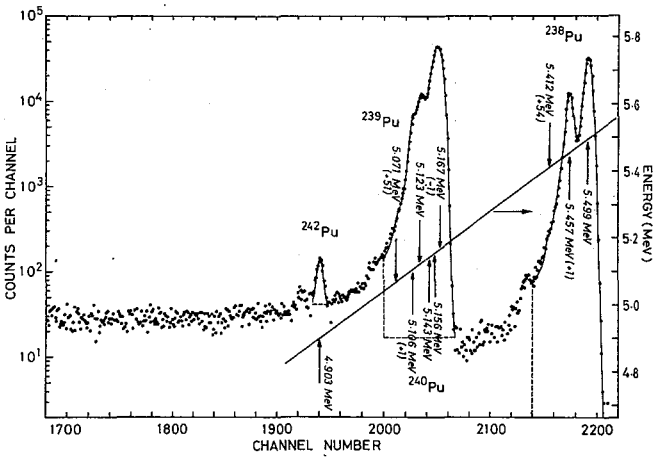
半導体検出器によって得られるα線スペクトルの定量的な解析には種々の困難が伴う。そのため、α放射性核種の定量は、αスペクトロメトリ以外の方法によって行われるのが通例である。特に超ウラン元素の同位体混合試料の分析には質量分析器の使用が不可欠である。演者は、αスペクトルの定量的な解析法の確立を目指し、同時に省力化をも図る目的で、αスペクトルの自動解析プログラムを開発した結果について報告する。

［プログラムの概要］

プログラムの基本的な構成ならびに機能は、先に開発したGe(Li) γ線スペクトル解析用のプログラムBOB73とほぼ同じである。両者について、ピーク・フィットの部分プログラムだけが大巾に異なる。また、γスペクトルに比較してαスペクトルはより複雑であるので、自動解析の結果が不満足な場合に、解析者の介入する余地を様々に設けてある。

スペクトル解析のプロセスは次の順序で行われる。最初に、BOB73と同じピーク探索機能によって、スペクトルをピーク群毎に分割し、多重度、各ピークの位置と高さ等が求められる。次に、ピーク群の中の最右翼に位置するピークの高エネルギー側のスロープをガウス関数にフィットせしめて巾を求めたあと、巾一定としたガウス曲線群によってピーク群全体の予備的なフィットを行い、ピーク探索のさいに求めた多重度やピーク位置の確認を行う。

同時にフィッティング領域中の適当な部分を選び出して、単一ピークの低エネルギー側を3次の多項式をベキに持つ指数関数で表わすための各係数を求める。この低エネルギー側の曲線は高エネルギー側のガウス関数と頂上附近でなめらかに接続される。この3次の多項式がフィッティング領域内で極小点または変曲点を有する場合には、それよりピーク側の適当な位置より裾の部分を1次の関数に置き換える。その接続点は、ピーク群全体のフィットを最適にするように、試行



第1図　α線スペクトルの解析例

錯誤的に定められる。最後に、上に定められたすべてのパラメータについて、変分法による再適合化が試みられて、対象ピーク群についての最終結果が得られる。これらの全操作が各ピーク群毎に繰り返される。また、以上の操作の各ステップに対して解析者が介入することが出来るようになっている。

全ピーク群の解析が終了した後のエネルギ較正等はBOBK3と同じである。

［プログラムのテスト結果］

第1図にプルトニウムの混合試料のα線スペクトルとその解析結果の1例を示す。図に示すように、3つのフィッティング領域が選び出され、それぞれ1本，6本，3本のピークに分割されている。図中、実線で与えた曲線はピーク群全体の合成スペクトルを表わす。また、矢印は検出したピークの位置を与え、エネルギーは内部較正によって定めたエネルギー値を、カッコ内の数字は文献値からのずれをkeV単位で与えてある。主たるピークについては±1 keVの精度を見込むことが出来る。

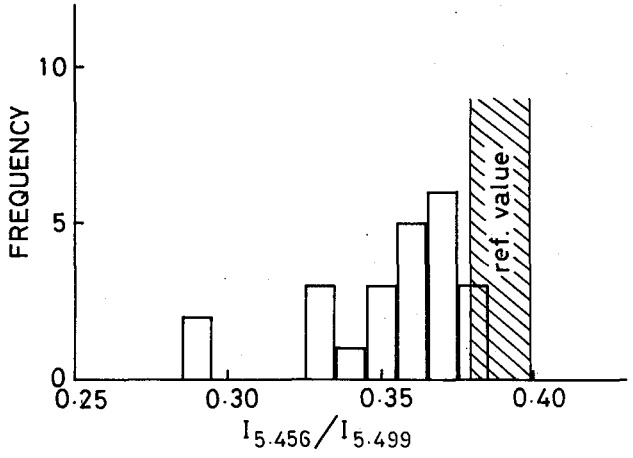
強度決定の精度試験も上記試料から調製した複数個の測定試料のαスペクトルについて行った。まず、^{238}Puのα線強度と$^{239}Pu+^{240}Pu$のα線強度の比は、質量分析データから求めた値といずれも±1%以内で一致した。しかし乍ら、^{239}Pu対^{240}Puのα線強度の比は、第1表に示すように、1例を除き相互には良く一致しているが、質量分析のデータとは、20%程度の差が認められた。このような差が得られる原因については、αスペクトロメトリーの側に今後更に検討の余地がありそうである。

第1表

Source Number	I_{239}/I_{240}
1	1.00±.003
2	0.98±.004
3	0.77±.006
4	1.02±.005
5	0.90±.004
Reference	1.12±.02

最後に、^{238}Puの放出する2本の主たるα線の強度比を、23ケの測定試料の与えるαスペクトルについて、α分岐比の文献値と比較した結果を第2図に示す。23ケのスペクトルのうち、特に波形の悪い2ケのスペクトルを除けば大体良くまとまった値を与えていると云えるが、全体に文献値よりやゝ低めになっている点が問題である。今後プログラムにも改善の余地があるが、現在与えられているα分岐比の値にも再検討の必要がありそうである。

結論として、本プログラムの性能を判断するには、今後様々なテストを行う必要がある。



第2図　^{238}Puの2本の主たるα線の強度比

1B10　一点測定法を用いるPAC技術の生体試料測定への応用

（東北大理）　葉有財　鍛冶東海　°吉原賢二
塩川孝信

1. 序　これまでのいくつかの発表でわれわれは摂動角相関（PAC）についての化学的な状態の影響を研究するさいに，ある種の核種については一点測定法が適用され，一つの角度における測定のみで角相関の様子がわかることを述べた。この新方法は測定時間の短縮をもたらし，また多点測定において入りこみ得る誤差を極力減らすことができるなどの利点がある。この方法が適用可能な核種としては^{152}Eu, ^{154}Eu, ^{160}Tbなどがあり，今後さらにその数が増す可能性がある。

この方法は化学的な試料のみならず，生体試料の測定にも応用され有用な用途を見出すことが可能ではないかと思われる。われわれはこの研究において最近医学的な関心の高いガンの診断に用いられる二，三の方法に類似したPACによる生体試料測定法を開発したので報告する。

2. 実験　^{152}Eu＋^{154}Euの混合試料は英国RCC製品を日本放射性同位元素協会を通じて入手した。入手時^{152}Eu 70%，^{154}Eu 30%，比放射能は1.7mCi/mg Euであった。

測定システムは3"×3"φ NaIのクリスタルと44cc Ge(Li)半導体検出器を用い，信号パルスを同時計数回路に入れ，同時計数法によってγ線を選別し，これを4K波高分析器（東芝製 USC-1 Model 10）で測定した。その詳細は前回放射化学討論会で発表した通りであるが，その応用を計るためには簡易測定法が要求されている。

生体試料としては東北大学抗酸菌病研究所，松沢教授グループよりガンにかかったネズミと正常なネズミの血清を入手した。その他の試料についても同様である。

生体試料の測定にあたっては生体が腐敗しやすいことを考慮し，約3°Cに冷却測定した。

3. 測定法の原理　^{152}Euと^{154}Euの壊変図を図1下部に示す。^{152}EuのEC壊変によって生成する^{152}Smの122keVのγ線と，^{154}EuのβΨ壊変によって生成する^{154}Gdの123keVのγ線について，共通のgateを設定し，これと同時計数する両者のγ線を測定する。図1上部にはその同時計数スペクトルを示した。

この^{152}Euあるいは^{154}Euの壊変について$2^-, 2^+, 0^+$の遷移と$3^+, 2^+, 0^+$の遷移が起っているが（ここで$2^+, 0^+$の遷移は122keV, 123keV gateのγ線），

$$\alpha = \frac{N(2^-, 2^+)_{180}}{N(3^+, 2^+)_{180}}$$

なるαを定義する。N(2⁻, 2⁺)はgate

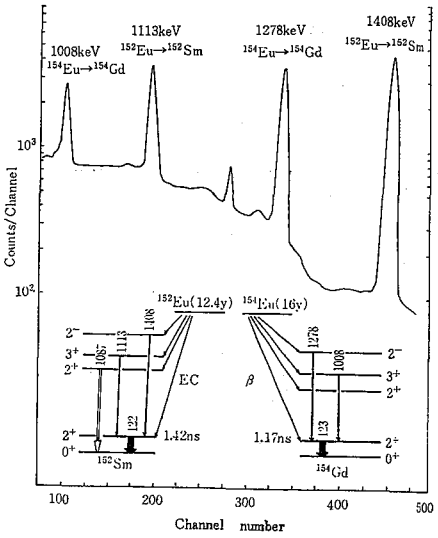


図1.　^{152}Eu＋^{154}Euの同時計数スペクトルと壊変図

γ線と同時計数する$(2^-, 2^+)$の遷移のγ線の計数値，$N(3^+, 2^+)$は同じくgate γ線と同時計数する$(3^+, 2^+)$の遷移のγ線の計数値である。添字180は180°での測定を意味する。一点測定法ではこのαを用い，一つの角度(180°)で安定した測定をおこなうものである。これにより簡易化されて応用に適するようになった。

さて一点測定法によるPACの測定が，生体(とくにガン細胞など)に対して適用される他の物理化学的方法とどう対比されるか，その位置付けを表1に示す。

表1　ガン細胞等の検診法の比較

方法	FP(蛍光偏光)法	NMR(核磁気共鳴)法	PAC(摂動角相関)法
Probe	蛍光分子	Proton	RI
測定値	偏光度	緩和時間	減衰係数
原理	励起光を受けてから蛍光を発する間に回転緩和を受けて偏光度が減衰する	外部磁場による共鳴吸収現象が揺動する電磁場を受けて緩和される(線巾広がる)	γ_1を出してからγ_2を出すまでの間に揺動する電磁場の摂動を受けて角相関が減衰する。
要素	主に蛍光分子の回転を規制するMCS*の状態	主にCell Waterの自由度結合状態MCS*の状態	RIイオンと結合する成分と外場の構造相MCS*の状態
熱運動	主に受ける	主に受ける	主に受ける

* MCS　物理化学的状態

表に示すようにPAC法はFP法あるいはNMR法と類似点があり，これに基いてPACの生体試料への応用が考えられた。

4. 結果　通常のネズミの血清とガンにかかったネズミの血清を30μlとり，これに対して10μlのEu溶液を加えた。濃度は20μCi/40μl，0.1N HCl酸性としてある。混合は十分均一になるように注意しておこなった。測定中は冷却をおこなったが，自作した冷却装置によれば測定の間約3°Cに保てるので腐敗変質のおそれはない。

その結果を表2に示す。5回の測定により〔A〕正常のネズミと〔B〕ガンにかかったネズミの血清では，とくに^{154}Gdにおいてはっきりした差がでることがわかる。^{152}Smにも差はあるが，それほどいちじるしくない。これは以前に測定した化学系と似た傾向である。

なお表1で〔C〕はふつうのネズミの肝臓の組織の試料，〔D〕は脳の組織の試料の測定結果である。^{154}Gdでは肝臓の方が脳よりも減衰がいちじるしい。しかし^{152}Smでは両者に見るべき差がないことがわかる。このことは肝臓において，^{154}Gdが選択的に何らかの相互作用を強く受けていることを示唆する。これはPACに独自な元素別の情報であり，他のFP法やNMR法では得られない。なお脳に比し肝臓の方が減衰が大きいことはNMRの結果とも一致した傾向である。

この種の実験は将来性があるものと思われるがまだ緒についたばかりなので，今後なお多くの検証の段階が必要であろう。

表2.　生体試料に対する減衰パラメーターα

Sample No.	^{154}Gd	^{152}Sm
〔A〕Normal serum		
1	1.797 (41)	1.908 (32)
2	1.779 (46)	1.906 (36)
3	1.787 (42)	1.907 (33)
4	1.755 (41)	1.869 (32)
5	1.779 (48)	1.888 (38)
Mean and S.E.	1.779 (20)	1.896 (15)
〔B〕Cancer serum		
1	1.868 (37)	1.927 (29)
2	1.847 (46)	1.907 (34)
3	1.843 (39)	1.956 (31)
4	1.862 (43)	1.929 (31)
5	1.821 (44)	1.934 (34)
Mean and S.E.	1.848 (17)	1.931 (13)
〔C〕Liver tissue		
1	1.783 (40)	1.975 (35)
2	1.785 (40)	1.965 (35)
Mean and S.E.	1.784 (28)	1.970 (25)
〔D〕Brain tissue		
1	1.865 (40)	1.955 (35)
2	1.845 (40)	1.995 (35)
Mean and S.E.	1.855 (28)	1.975 (25)

1B11

Kα/Kβ 強度比の化学状態による影響 Crおよび Mn 化合物について

(宮城教育大、東北大・理*) ○玉木洋一、大森巍*、塩川孝信*

はじめに

内殻電離の後に放出される特性X線はその対象原子の化学状態によってX線エネルギーのシフト、非図表線の出現など種々の変化が現われることが知られている。他方、EC壊変に伴って放出される特性X線についても同様な影響が期待できる。

これまで私達は種々の ^{51}Cr標識化合物について、その特性X線をSi(Li)検出器を用いて測定し、そのKα/Kβ強度比を求めるという比較的簡単な方法によって化学状態との関連を検討して来た。[1] その結果クロムの酸化数の増加に伴いKα/Kβ強度比が減少することが見い出されている。今回、同様の実験方法によって、さらに ^{54}Mn標識化合物、X線励起によるクロムおよびマンガン化合物について検討を行ったのでその結果について報告する。

実験

^{54}Mn標識化合物の合成に用いた ^{54}Mnは東北大学原子核理学研究施設の電子線ライナックを用い、MnO_2に最大エネルギー60MeVの制動放射線を照射することにより ^{55}Mn(γ,n)^{54}Mnによって生成した。照射時間は約15時間であり、その比放射能は約30μCi/g·MnO_2であった。標識化合物はMnO_2から常法によって合成、精製した。

測定は、測定試料を真空容器内に入れ、1milのBe窓をもつ4mmφのSi(Li)検出器を用い、800チャンネル波高分析器によってX線スペクトルを求めた。壊変後の特性X線であるクロムのX線のエネルギーはそれぞれ$E_{K\alpha}$=5.411 keV、$E_{K\beta}$=5.946 keVであり、二つのピークは完全には分離できずStripping Methodによってα, βの積分値を求めた。

標識化合物による結果と比較するため、X線励起による蛍光X線の測定をクロムおよびマンガンの化合物について行った。X線管球は銅陰極を用いた。照射するCuKX線はニッケルフィルターによりKβ線をKα線の1%以下にし、Kβ線の寄与を無視できるようにした。特性X線の測定は標識化合物と同様の方法で行った。

結果及び考察

このエネルギー領域のX線測定においては、X線のエネルギーが低いため、測定試料の厚さによる自己吸収、化合物を構成する元素の違い、Be窓による吸収などによってKα, Kβ線の相対的な強度が変化する。これらのうち試料の厚さ、構成元素の違いによる変化が大きく、このため結合状態によるKα/Kβ強度比の変化を求めるためにはこれらの補正を正しく行う必要がある。クロム金属を用いて試料の厚さによる自己吸収の効果について、X線励起によって実験を行った。補正後のKα/Kβ強度比は厚さに無関係に一定であり、補正に用いた吸収係数の値が適当であること

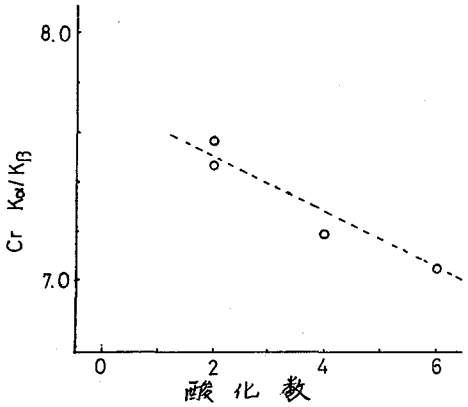


図1. Kα/Kβ 強度比の酸化数依存性(^{54}Mn)

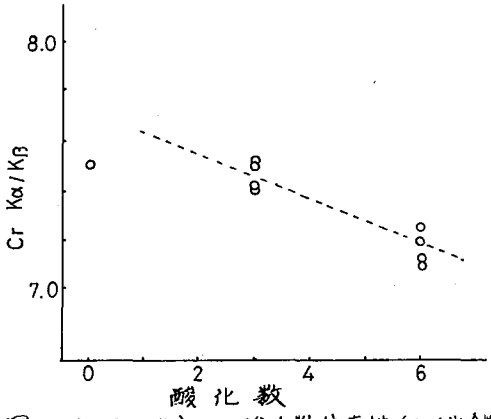


図2. Kα/Kβ 強度比の酸化数依存性(クロム化合物)

が確められた。またX線励起においてはX線管球の管電圧、管電流の変化によってもKα/Kβ強度比が変化しないことが確められた。補正後のクロム金属のKα/Kβ強度比の値は文献値とほぼ一致した。また実験誤差は±2%以内である。

図1に^{54}Mn標識化合物について、図2にはX線励起によるクロム化合物について、対象原子の酸化数とKα/Kβ強度比との関係を示す。図1，2共に酸化数の増加に伴ってKα/Kβ強度比が減少している。またX線励起によるマンガン化合物についても同様の結果を得ており、これまでに行った^{51}Cr標識化合物についての結果とも一致している。強度比の値が両図ともほぼ同じ値を得ていることから構成元素の違いによる影響、EC壊変、X線励起という内殻電離を起こす手段の違いによる影響は無視できると思われる。このことからEC壊変においては内殻電離を起こした後マンガンからクロムへの軌道電子の再配列が行われ、K殻に空孔のある状態では、娘核種である^{54}Crの酸化状態は壊変前のマンガンのそれとは大きくは変化していないと考えられる。

酸化数の増加によるKα/Kβ強度比の減少はKβ線の遷移確率が大きくなったためであると考えられる。図3に$K_{\beta 1,3}$のエネルギーシフト[2]と今回の実験値との関係をクロム化合物について示す。この図からKα/Kβ強度比とエネルギーシフトには相関関係がみられ、またKβ線はM殻のvalence bandからの遷移であり、結合による分子軌道の形成によって軌道エネルギー、遷移確率が変化すると考えられるがさらに詳しい解析が必要である。

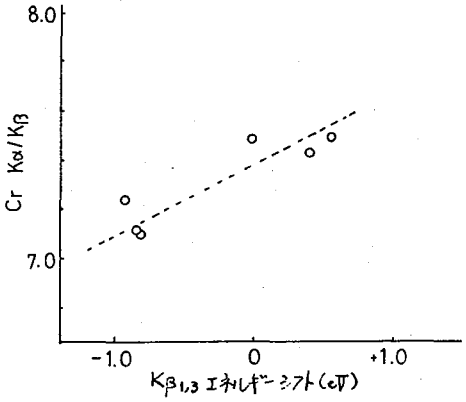


図3. $K_{\beta 1,3}$ エネルギーシフトとKα/Kβ強度比の関係(クロム化合物)

1) Y. Tamaki et al, Radiochem. Radioanal. Letters, 20, 255 (1975).

2) Y. Gohshi and A. Ohtsuka, Spectrochimica acta, 28B, 179 (1972).

1B12　α反跳原子トラックと粒子トラック検出材などからの放射性希ガスの散逸

（新潟大・理）　○橋本哲夫，水戸一男，外林　武

1．α反跳原子の反跳エネルギーは，親核種の放出するα線エネルギーから簡単に求めることができ，天然放射性壊変系列では 70～200 keV 領域にあることがわかる。これは核子当り 0.3～0.9 keV に相当しており，このエネルギー領域でのエネルギー損失は殆んどが原子間衝突（変位）によるものとして知られている。エッチング処理をともなう荷電粒子トラックの絶縁体表面への生成は，当初イオン化によるエネルギー損失部分のみであると解釈されていたが，α反跳原子によるα反跳トラックが発見されて以来トラック生成機構に関した統一的見解はまだ出ていない。

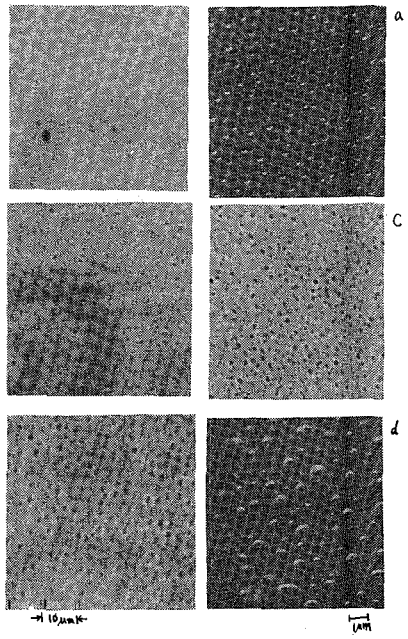
この課題へのアプローチのために，演者は白雲母上の Fission Track のエッチング処理の際に，飛跡先端部に存在する可能性が一番大きい各 Fission Fragments がエッチング液中に溶出して来ており，それがトラック現出と一致していることを確かめ，このことから Fission Fragments の飛程とエッチングされたトラックの長さは一致しているはずであり，イオン化領域と原子間衝突領域にはエッチングに関して何らのギャップがないはずだと結論づけた[1]。この問題への延長としてここでは，飛跡先端部のモデルとしても取扱え，年代学的にも興味のある，α反跳原子の作るα反跳トラックに注目し，エッチング処理によるα反跳原子の溶出とトラック現出の関係を調べようとした。またフィッショントラックが真の飛程に相当するならば，エッチング処理前のトラック潜像においても Xe などの希ガスの流通があるはずとの考えから，固体検出材を含む各種固体に核分裂片を照射し，Xe の残留割合（逆に云えば散逸度）を調べ，α反跳原子に由来する Rn の残留割合との比較を行なった。

2．α線源として電着後4年間保存し Th 系列の娘核種が充分成長した ^{232}U ステンレス電着板（1.2×10^{-3} μgU/cm^2）を使用した。線源表面から飛び出るα反跳原子を照射（または補集）するため，0.25 mm 厚さの 5 mm 径の穴を有する白雲母スペーサーを介した状態で線源と照射用白雲母板を対置させ，真空中（$\simeq10^{-2}$ Torr）に置いた。照射時間として，α反跳トラック観察とα線測定が同時に可能となるよう20時間に決めた。照射後白雲母板を 1+1 HF 溶液でエッチング処理し，各処理時間毎に白雲母板表面に残留するα放射能をシリコン半導体検出器を用いたαスペクトロメトリーで調べた。また各エッチング過程でのα反跳トラックの観察は，位相差顕微鏡と走査型電子顕微鏡を用い，後者の場合トラックがごく浅い深度を有するため，表面を電子ビームに対して 45° 傾斜させた状態で行なった。Xe 散逸実験は濃縮U電着板と各種物質をスペーサーを介した状態で固定し，武蔵工大原子炉の中央実験孔で1時間（全熱中性子束：1.44×10^{16}/cm^2）中性子照射したあと，ほぼ1日大気中に放置し，その後 Ge(Li) 検出器でγスペクトロメトリーし，^{135}Xe（249.7 keV）と ^{143}Ce（293.3 keV）のγピーク面積より，両者の比を求め，Xe 散逸が無視出来る石英管封入の照射U試料より得た ^{135}Xe/^{143}Ce 比に規格化した。Rn 散逸実験は先の第20回放化討論会で発表したものと同

1) Hashimoto. Nucl. Instr. Method, 128 141 (1975).

様である。

3．エッチング処理時間30分(A,a)，60分(B)，90分(C)，120分(D,d)における白雲母板表面で観察されたα反跳トラックの位相差および走査電顕写真を右に示す。また各処理時間においての^{224}Raと^{212}Poの白雲母板への残留放射能の割合(%)を表1に示しておいた。α反跳トラックは深度が浅いため通常の光学顕微鏡観察は不可能であり，位相差又はノマルスキー顕微鏡が簡便な観察手段である。しかし写真からもわかるように30分エッチング処理では位相差顕微鏡でも生成トラックが小さすぎて観察できないが，走査電顕ではトラックを観察出来た。表1とトラック写真から，α反跳原子^{224}Ra，^{212}Poのエッチング液への溶出がトラック現出とともに起っていることが確認出来，既報のFission Trackの場合と同様な傾向が見られた。



写真．白雲母上のα反跳トラック：A,B,C,D：位相差，a,d：走査電顕

つぎにXeおよびRnの固体中への残留傾向を調べた結果を表2に示す。ここでは，Rnの散逸傾向の大きいもの（残留率の小なるものに相当）の順にならべてあるが，Xeの散逸傾向に関してもおおよそはRnのそれと一致しているが，Xe散逸率が桁はずれて大きい物質（ポリエチレンや口紙）が注目される。α反跳原子に由来するRnがその極く短い飛程から物質表面のごく薄い部分（200～600Å）に関係しており，核分裂片としてのXeは，ほぼ10～25μ位の飛程を有することから物質表面内部の情報を提供しており両者に差があるためであろう。また白雲母検出材でもほぼ40%のXe散逸が認められることは，トラック潜像でもXeの流通が容易なことが示唆される。

表1

写真		A(a)	B	C	D(d)
エッチング時間（分）		30	60	90	120
残留放射能(%)	^{224}Ra	60	30	9.3	1.4
	^{212}Po	75	52	33	24

表2

	残留率 $^{220}Rn/^{224}Ra$	残留率 $^{135}Xe/^{141}Ce$		残留率 $^{220}Rn/^{224}Ra$	残留率 $^{135}Xe/^{141}Ce$
ポリスチレン(サントクリアFF)	0.27	0.029	塩化ポリビニール	0.58	0.262
二酢酸セルロース	0.29	0.038	ナイロン	0.60	0.280
硝酸セルロース(CA80-15)	0.35	0.031	ポリエステル(テトロン)	0.66	0.469
ポリエチレン	0.37	0.002	ポリエステル(PET 175μ)	0.78	0.319
硝酸セルロース(LR-115(赤))	0.40	0.148	口紙	0.88	0.008
テフロン	0.42	0.223	Al foil	0.93	0.918
ポリカーボネート(パンライト)	0.44	0.193	3酢酸セルロース(表面処理)	0.94	0.043
硝酸セルロース(ダイセル)	0.49	0.013	Mica	0.98	0.596
ポリエステル(LR-115(黒))	0.55	0.566	石英管封入濃縮U	———	1.000

1B13　αトラック法による空気中放射能の測定法に関する基礎的研究

（都立大　理）○工藤久昭、秋葉文仁、中原弘道、村上悠紀雄

〈緒言〉　従来，土壌中のラドン量の測定にはいくつかの方法が用いられて来たが，本研究では、簡便かつ感度が高いなどの利点のあるα線固体飛跡検出器を用いる方法を検討した。　この方法で土壌中のラドン量を直接に測定できれば，地球化学的に意義あるのみならず，ウラン探鉱や断層探査，地震予知など巾広い応用が可能になるものと思われる。　今回は，この方法の実験室系での基礎的研究について報告する。

〈実験〉　α線固体飛跡検出器としてはKodak社製の硝酸セルロースLR-115 TYPE IIを使用した。　この固体飛跡検出器は約200μm厚のポリエステル上に硝酸セルロース（以下CNという）を6μm～13μm厚にコーティングしたもので，CNの面からα線が入射したときにのみ，α線を検出できるようになっている。　α線飛跡の検出は，NaOHでエッチングした后，マイクロネガフィルム用の拡大器（20～25倍），又は，顕微鏡写真にて，etch pitが十分に成長して光のよく通るようになった孔（以下，単にetch pitという）の数のみをかぞえることによって行った。

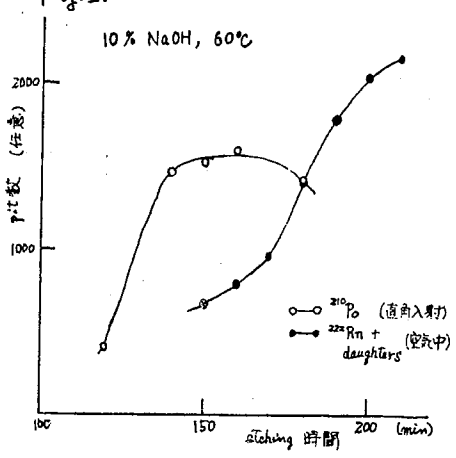
〈結果と考察〉

1．Etch pitの数の再現性について

(i)．CN自身のエッチングのされ方を温度50℃，60℃，65℃，およびNaOH濃度5％，10％，20％の組合わせで検討した結果，etch pitの成長ぐあいとの関連で，13μm厚のCN検出器では，温度60℃，10％NaOHの条件で150～160分間エッチングすればよいことがわかった。　この場合，CN自身は約9.5μm削りとられているが，NaOH濃度1％の変動に対し0.3μm，温度1℃の変動に対し0.86μm程けずられる量が変わる。

(ii)．Etch pitの数とエッチング時間との関係をα線がCN面に対して直角にのみ入射する場合（^{210}Poの点線源を使用）と，空気中にラドンが一様に分布している場合とについて比較検討した。　結果をFig.1.に示す。前者の場合150分以上のエッチング時間で，ほぼプラトー状になるが，後者の場合には，エッチング時間が150分から160分に10分だけ長くなると，etch pitの数が18％も増加することがわかった。　この増加はα線の入射エネルギーと入射角度に原因があると考えられる。

Fig.1.



(iii)．(ii)で得られた結果より，測定され得るα線源は検出器前面のある一定の有効体積内に限られることが予想されるので，この有効体積をFig.2のようにして求め，次式を得た。　トラック密度をρとすると，

$$\rho=\frac{PRc}{4}\left(1-\frac{b^2\gamma^2}{Ro(Ro-Rc)}\right)+\frac{P}{4Ro}\left(a^2\gamma^2+2ab\gamma^2\right)-\frac{P}{2}a\gamma$$

但し，R_0：$E_\alpha=E_0$ の空気中の飛程

R_c：$E_\alpha=E_c$ の空気中の飛程

E_0：入射 α energy

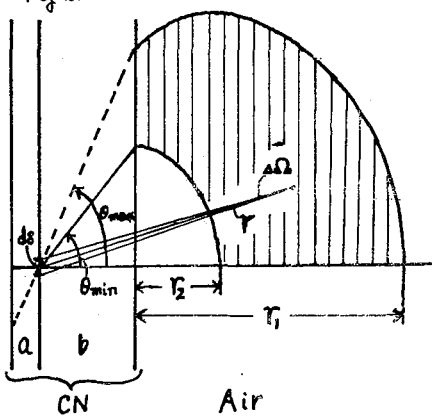
E_c：Critical α energy

a：etching 後残っている CN の厚さ

b：etching される CN の厚さ

γ：空気と CN の阻止能の比

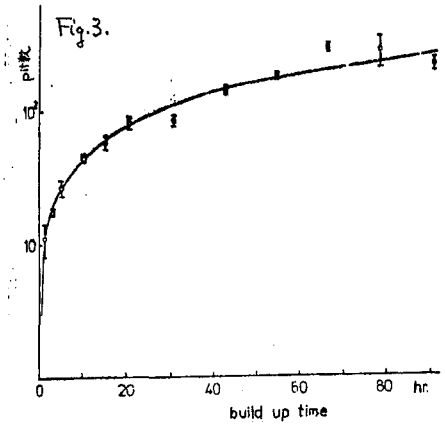
P：空気中の放射能濃度

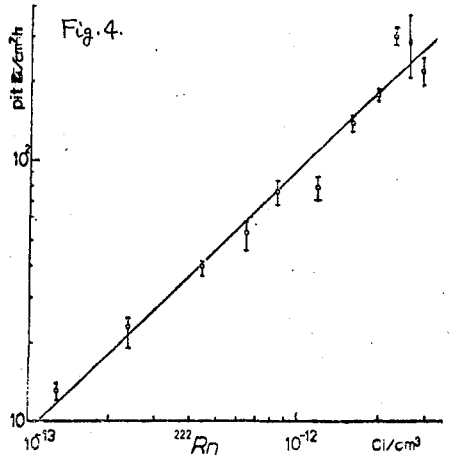


今，空気中で $^{222}Rn \xrightarrow[3.824d]{\alpha} {}^{218}Po \xrightarrow[3.05m]{\alpha} {}^{214}Pb \xrightarrow[26.8m]{\beta^-} {}^{214}Bi \xrightarrow[19.8m]{\beta^-}$ $^{214}Po \xrightarrow[1.64\times10^{-4}s]{\alpha} {}^{210}Pb$ の平衡が成立しているとすると，$a=3.5\mu m$，$b=9.5\mu m$，$E_c=3.8\,MeV$ として計算すると，CN 検出器の感度ともいうべき 1 dpm に対する 1 cm² 当りのトラックの数 (ρ/P) は，0.972 となる。

2. ^{222}Rn 及び ^{220}Tn の定量性について

^{226}Ra 溶液の入っているメスシリンダーを密閉し，その空気相中に CN film を一定時間入れて取り出し，エッチングをする。ある間隔をおいてまた別な CN film を入れる，というふうにして，^{222}Rn（及びその娘核種）の build up を求めたところ，Fig.3. のようになった。実線は build up の予測値である。実験値と予測値がよく一致していることがわかる。またこの build up 曲線から ^{222}Rn の検量線を作製すると，Fig.4 のようになり，一定の直線性が得られた。例えば，約 100 時間 CN film を露出することによって，10^{-15} Ci/cm³ の ^{222}Rn の定量が可能となる。また $\rho/P=0.719$ となったが，先に求めた計算値の 0.972 とはいくぶん違っている。これについては，^{220}Tn の定量性，Kodak 社製 CN film の α 線にたいするしきいエネルギー値，マイクロネガフィルム拡大器を使用する場合の定量性，および，^{222}Rn と ^{214}Pb 及び ^{220}Tn と ^{212}Pb の空気中に於ける平衡問題等と合せ考察を加える予定である。





1B14　セルロースナイトレートに入射した核分裂片とアルファ線のトラックが観測される深さの測定

（金沢大理）　○中西　孝，横井清美

^{238}Uの自発核分裂壊変定数は，フィッショントラック法による年代測定において重要な値であり，多数報告されてはいるが，それらの値の間には現在でもまだ大きな差異がある。

演者らは，この問題に対し，セルロースナイトレート（以下CNと略）フィルムを用い，ウランからのα線と自発核分裂片の両者をトラック法で検出することを試みている。この実験に関連して，CNの表面に入射したα線と核分裂片のトラックの適正なエッチング条件と観測効率などを知っておく必要があり，CNフィルムの表面に入射したα線と核分裂片のトラックがCNの表面下のどのような深さで観測されるかをCNフィルムの断面からのTINT（track in track）法で検討した。

実験　CNは，α線と核分裂片の両者のトラックを検出することが可能な物質であり，本研究では，Kodak CA 80-15フィルムを用いた。トラックのエッチングには，2.5～3 N NaOH水溶液を用い，エッチング時間の再現性を良くするために，20 °C程度の温度で行なった。計算量より過剰のNaOH粒の表面を充分水洗後水溶液とし，水酸化バリウム水溶液を通じて外気とつながったポリエチレンびんにつめ，ビューレットを通して必要量を分取した。正確なNaOH濃度は，随時滴定により求めた。本実験に用いたNaOH水溶液の濃度は2.88 Nで，約2ヶ月間は滴定の誤差内で一定であった。エッチング用水槽には水道水（井戸水）を流し続け，19.9 ± 0.3 °Cが保たれた。TINT法でトラックが観測される深さを測定する手順は次のとおりである。RIからのα線や自発核分裂片を表面に照射（必要に応じて10^{-3} mm Hg程度の真空中で照射）したCNを，鋭利なカミソリで幅約1 mmに切り，断面が表に露出するようにエポキシ樹脂に埋め込んだ後，断面をアルミナ（0.05 μm）懸吊液で研磨する。さらに，この研磨断面に，垂直に近い角度で^{252}Cfの自発核分裂片を真空中で照射する。断面に照射した核分裂片のトラックを通じて，CNフィルム表面下のトラックをエッチし，元の平面に直角な断面でトラック（TINT）を観察した。

結果と問題点　Kodak CA 80-15 フィルムの厚さは，製造元から100 μmと公表されているが，確認のため顕微鏡下で断面の厚さを測定したところ（測定誤差0.5 μm），100 μmの値は平均の厚さとして一応信用できた。約100 μg/cm^{2}の精製天然ウラン電着板（^{234}U/^{238}U α放射能比 0.9704 ± 0.0077）に密着してα線を照射したCNと^{252}Cfの自発核分裂片を照射したCNをエッチングしたところ，約8時間で核分裂片のトラックが，約24時間でウランのα線のトラックがそれぞれ明瞭に観察できるようになり，両者が

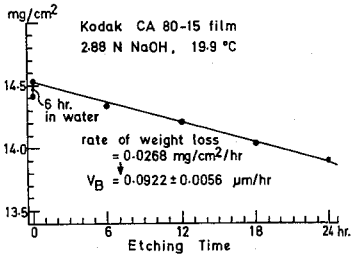
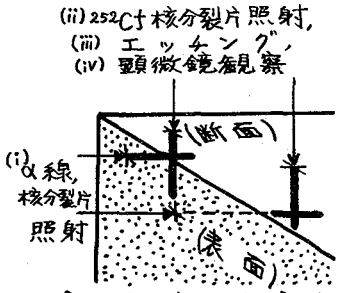


図 1. Kodak CA 80-15 フィルムのV_B測定。シリカゲル・デシケータ中に約15時間放置後秤量。

混在しても，それぞれを識別計数することも可能である。なお，bulkのエッチング速度(V_B)を重量測定により求めたところ，片面で0.092 μm/hrであった（図 1）。

CNフィルム表面に照射したα線と核分裂片のトラックを断面からのTINT法で検討した例を，^{252}Cfのα線（6.08～6.12 MeV）と自発核分裂片，^{237}Npのα線（4.79 MeV）について図2に示す。核分裂片のトラックは，CNの表面からはじまり，長いものでは，表面からの深さ約14 μmで終っている。^{252}Cfのα線のトラックは，表面から約22 μmの深さからはじまり，約31 μmのところで終っている。図2の^{237}Npのα線のトラックは，エッチングが不充分であるが，^{252}Cfのα線よりは浅いところでトラックが現出しているのが観察される。図2の^{252}Cf照射CNにおいて，α線のトラックに比べ，核分裂片のトラックが数多く見え過ぎる。このことは，エポキシ樹脂とCNの密着性が不完全であり，狭い（光学顕微鏡的には見えない）すき間から浸み込んだエッチング溶液が，照射面にも作用しているためと考えられる。この場合，トラックが見える深さにV_Bの補正を加える必要がある。さらに，エポキシ樹脂の硬化剤にはCNを溶解する性質があり，主剤と硬化剤を混合してから硬化するまでのエポキシ樹脂がCNのV_B特性へどの程度影響するかを検討する必要がある。その後にCNに入射した核分裂片とα線のトラックが観測される深さが求まり，線源とCNが密着した系でのトラック計数の観測効率（CN極表面のトラックの消失，未エッチングのトラック，見かけ上短いトラックの見落しなど）の評価が可能となる。



↑TINT法の概念↑

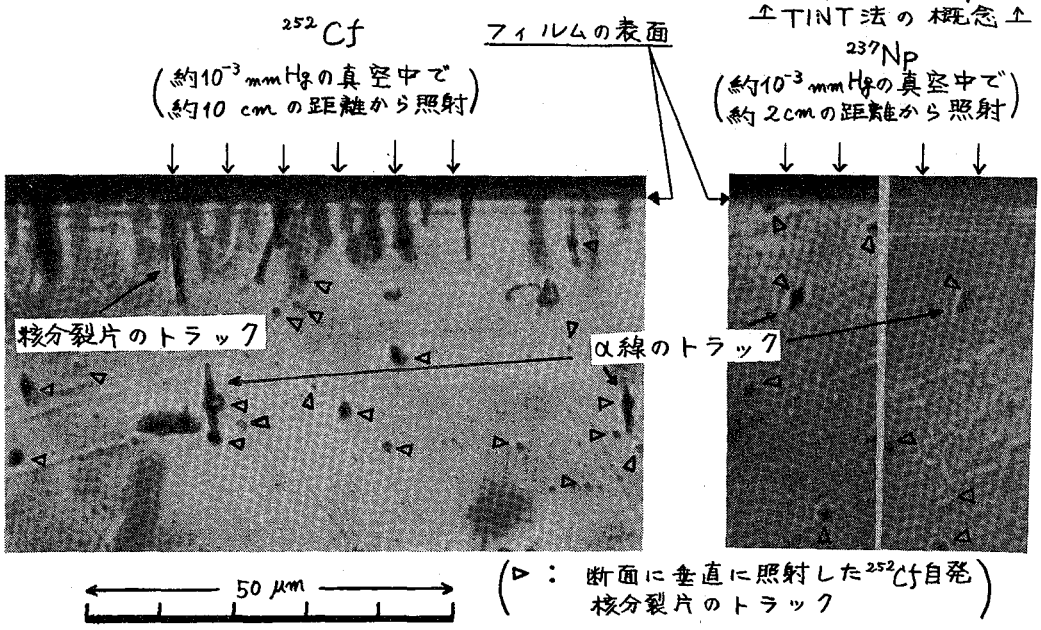


図 2. Kodak CA 80-15 フィルム表面下のトラックを断面からTINT法で観察した写真。19.9 ℃ の 2.88 N NaOH水溶液で12時間エッチング。

1B15　セルロースナイトレート Track Detector による核反応放出粒子の検出 I.

（京大原子炉）　○林 茂樹，岩田 志郎

〔1〕 目 的

セルロースナイトレートの Solid State Track Detector（SSTD）を用いて、原子核反応によって放出されるα粒子の検出をおこなった。
バンデ領域でエネルギーの高いα粒子を得るためには、Q-value の高い（P,α）・（^{3}He,α）反応等が考えられる。今回の実験は、^{19}F（P,α_0）^{16}O反応を用いた。
α粒子によって作られるTrackの個数や、直径Dの測定によって、エネルギー分布・角度分布を求め、併せてD－E曲線によって、α Track の Registration Threshold Energy の決定を試みた。

〔2〕 実 験

^{19}F（P,α_0）^{16}Oを用いたのは、残留核が ^{16}Oであるためα_1以上は、エネルギーが低くα_0だけが、独立した高いエネルギーを持つことと、そのα_0のRangeが1枚のSSTDの厚さ100μm以下であることに由っている。
実験は、京大工学部のVan de Graaff 型加速器によって加速された陽子（E_P=2.65 MeV）を、Fig. 1 に示される Scattering Chamber 内で、照射することによってなされた。
ターゲットとしては、カーボンをバッキングとしてCaF_2を蒸着したものを用いた。
円弧にそって設置されたセルロースナイトレートSSTD（Kodak社、CA 80-15；100μm）と共に、エネルギー測定用及び135°ビームモニター用に、それぞれ、500μm，300μmのSSDを用いた。
反応断面積の角度分布を、前者のSSDであらかじめ測定した後、SSTDに置きかえ、後者のSSDでモニターしつつ、陽子照射をおこなった。Fig. 2 は、$\theta_{lab.}$=155°におけるエネルギースペクトラムである。
Beam Current は、陽子散乱の強さによって10～150 nA位変え、SSTD照射の場合には、Beam Integrator を用い、α_0の

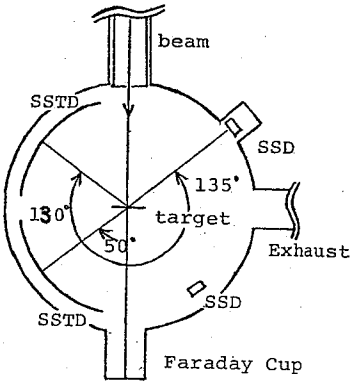


Fig.1

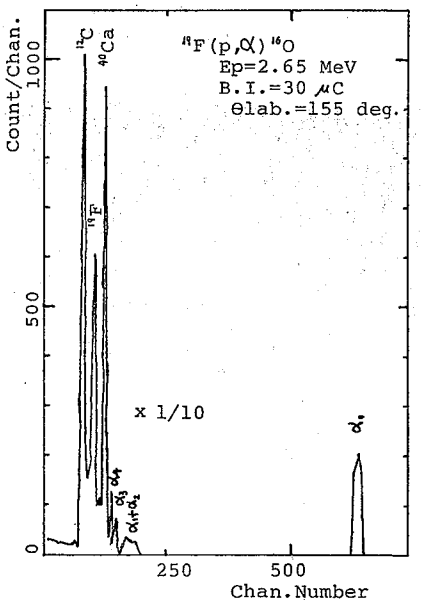


Fig.2

Track数が $10^4 \sim 10^5$ 個/cm²になるようにし、その値は10～50 μCである。
照射されたSSTDは、10% NaOH溶液を、60°Cにおいて Etching された。投込式の超音波発振子を恒温槽の中に入れて、常にEtching溶液をかく拌し、温度変動は ±0.5°C以下に押えた。

〔3〕 結 果

SSDとSSTDによるα_0の角度分布を、Fig. 3に示す。両者の値はほぼ一致しているが、$\theta_{lab.}=25°$だけは、SSDの約 1/2しかTrackができてない。考えられる原因は散乱陽子によるDamageであろう。今回の実験での散乱された全陽子数は、25°では、$\approx 3\times10^8$ P/cm², 50°では$\approx 4\times10^7$ P/cm²であった。又、その陽子のエネルギー 2.52～2.58 MeVに、相当するRangeは、≈80 μmであり、α_0 (≈9.4 MeV)のRangeに近い値であるから、それらを考慮すると、陽子によるα Trackのannealingの可能性が強い。

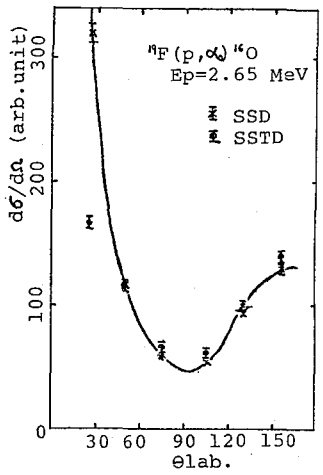


Fig.3

SSTDによるTrackのD分布によって求めたエネルギースペクトラムについては、Lück[1]の測定程、高い分解能は得られなかった。

最後に、D^2-h (h: removal thickness)曲線によってTrackのR_0 (Registration Range)を求めることによりα TrackのThreshold Energyを求める。
G. Somogyi 達[2]によるTrack-Diameter Kinetics に従って、R_0を求めると、裏側からEtchingした時、Registration Threshold Range rは、

$$r = R_0 + R - (\text{SSTDの厚さ})$$

となる。ここで、Rは入射α粒子のRangeであり、Kodak CA 80-15について計算した値である。その計算結果を、Tab. 1 に載せる。Eth. とは、rのRangeに相当する Registration Threshold Energy である。その値、2.9～3.2 MeVは、一般に認められている≈4 MeVよりも小さい。ここで求めた方法は、明確な Threshold が存在するという仮定に、基づいているので、それ自身に検討を加える必要があるけれども、1つの(Thresholdという概念についての)目安になると、考えられる。

Tab.1

Ein.	R	R_0	r	Eth.
9.16	71.3	40.9	12.2	2.9
8.94	68.7	44.6	13.3	3.07
8.64	64.5	49.0	13.5	3.1
7.59	51.0	63.1	14.1	3.2

MeV, μm unit

ref.)
〔1〕 H.B.Lück ; Nucl. Instr. Meth. 124 (1975) 359
〔2〕 G.Somogyi & S.A. Szalay ; Nucl. Instr. Meth. 109 (1973) 211

1B16　^{77}Kr の吸着と分離

（理研）○荒谷美智　野崎正

放射性クリプトンに関する研究は、これまで主として、原子力利用にともなう望ましくない生成物の処理についての問題であり、より強力な吸着剤の開発と、それによる放射性クリプトンの半永久的固定を目的とするものであった。また、放射性クリプトンについての基礎的な研究では、単原子気体における放射性壊変効果の実験的および理論的研究がおこなわれた。

一般に吸着現象は、弱い結合作用によるものであり、応用的にも基礎的にも重要であるが、とくに希ガスの吸着は、より小さい結合エネルギーが関与することからごく浅い表面現象や、より小さい反跳エネルギーをもつ放射性壊変効果の研究に本質的に適合している。一方、放射性希ガスの吸着（しにくいこと）は、希ガスを経由するRIおよびその標識化合物の高純度無担体製造法としてしばしば利用されている。ここでは、上述のすべての用途を考慮した放射性クリプトンの高純度無担体製造を目的としておこなった単純で効率よい分離法に関する二三の実験について報告する。

放射性クリプトンとしては^{77}Krおよび^{79}Krを使用した。^{77}Krは、^{79}Br（p，3n）^{77}Krの核反応により、高エネルギー陽子を用いてつくり、^{79}Krは、^{79}Br（p，n）^{79}Krの核反応により、低エネルギー陽子を用いて製造した。標的物質としては臭化ナトリウムを用い、分離法との関連から粉末状または板状で照射した。

分離法1．ステンレスの50μm薄膜を熔接した円筒状シンチュウ容器に臭化ナトリウム粉末を入れ、容器下部を水冷しながら陽子照射をおこない、照射後放置した後、分液ロートで水を滴下、試料を溶解し、その溶液にヘリウム気流を流し、亜硫酸ナトリウムと水酸化ナトリウムとの混合トラップを通した後、液体窒素で冷却したガラス球（2mm径）トラップに捕集する方式を採用した。

分離法2．上記円筒状容器は、照射容器と分離容器を兼用している点に特徴があるが、別に照射した板状試料を投入し、上記と同様の分離操作をおこなう方式も試みた。

分離法3．ステンレスの50μm薄膜を簡単にとりはずしできる箱型ステンレス容器に臭化ナトリウム粉末を入れ、容器にあらかじめとり付けてある細管を通してヘリウム気流を流しながら陽子照射をおこない、照射中発生してくる部分も、分離法1と同様のトラップ系を用いて捕集し、また、照射後放置した後、器内に水を加え、溶液をシンタードガラス付の洗気ビンに移動させ、ヘリウムの微小気泡でクリプトンを追い出し、上記と同様に捕集する方式を採用した。

分離法4．別に照射した板状試料を、シンタードガラス付の洗気ビン（空のまゝ）に投入し、かるく水流ポンプで引いてコックを閉じる。亜硫酸ナトリウム，水酸化ナトリウム混合トラップは、あらかじめ真空排気しドライアイス温度に冷却してお

き、ガラス粉末（0.4 mm径）トラップを真空排気、液体窒素温度に冷却しておいたもの、三者を結合する。シンタードガラス付の洗気ビン結合部分のゴム管から、注射器を用いて必要最少限の水をビン内に導入する。試料が溶解した後、洗気ビン——ドライアイス冷却トラップ間のコックを開き、次に、ドライアイス冷却トラップ——液体窒素冷却トラップ間のコックを開く。以上で分離が完了する。この方式は、分離法1～3が開放系であったのに対して、閉鎖系である点に特徴がある。

分離法1～4で用いた装置の概略を図1～3に示した。

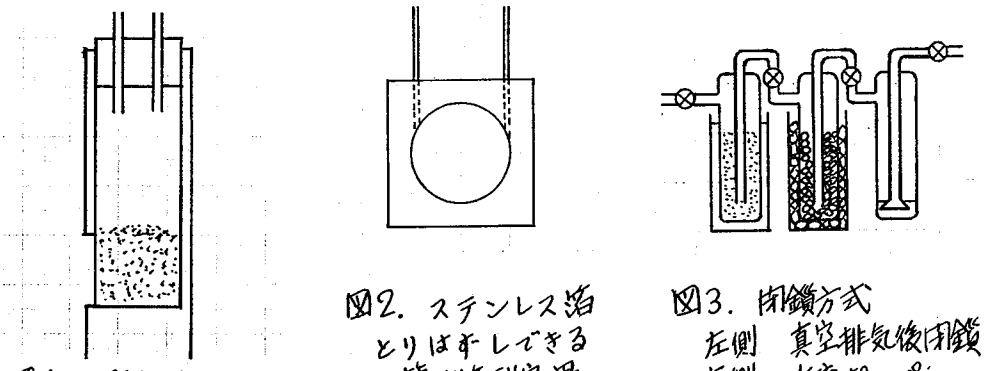


図1. 照射，溶解，冷却兼用できる容器

図2. ステンレス箔とりはずしできる細管付箱型容器

図3. 閉鎖方式
左側 真空排気後閉鎖
右側 水流ポンプへ

分離後の放射性クリプトンの各部分への分布率と捕集率を表1に示した。

表1. 分離後の放射性クリプトンの分布

ヘリウム泡径	方式	分離後残存液	混合トラップ	ガラス球（捕集率）	分離法
4 mm	開放	42.6%	——	57.4%	1，2
8 mm	開放	64.3%	7.9 %	27.8%	3
30～20 μm	開放	5.9 %	10.4 %	>83.7%	3
30～20 μm	開放	15.0%	14.7 %	70.3%	3
——	閉鎖	1.5 %	2.1 %	96.4%	4*

＊ ^{79}Krを用いた。他は^{77}Krである。

開放方式による捕集率は、追い出す際の気泡の直径に大きく影響され、流量と時間できまる最大値が見られ、それ以後は減少する。照射中も捕集可能な点はこの方式の利点である。閉鎖方式の捕集率は、ほとんど100%に達する。この方式の成否は、冷却系が充分温度平衡に達していることと、真空もれのない点にある。

以上により、用途に応じて適当な方式を採用すれば、単純な操作により、また、とりだしよい最終形態の放射性クリプトンが効率よく分離されることが示された。

1B17

二酸化マンガンまたはシリカゲルをもちいるNp-237からのPa-233の簡易迅速分離

（東北大・工）　井上　泰・杤山　修・○濱島幸子

序論　ネプツニウムの化学的性質は通常，マクロ量においては^{237}Np（α: $2.14\times10^{6}y$）をもちいて研究され，ミクロ量においては^{239}Np（β^{-}: $2.35d$）をもちいて研究されてきた。ところが^{237}Npをもちいた場合には測定法が光度法のような通常の分析法か又はα線測定に限られる為，研究しうる濃度範囲が限定され，一方^{239}Npをもちいた場合には，無担体の状態でしか実験が行えず，いずれにしても広範囲の濃度変化に伴う効果を調べる為の実験は不可能である。従って広い濃度範囲でNpを研究する為には^{237}Npに^{239}Npをトレーサーとして加えなければならない。この場合^{237}Npから成長する^{233}Pa（β^{-}: $27d$）が，その半減期が放射平衡を達成するには長く，成長を無視するには短いので測定を妨害する。Ge(Li)によるγ線スペクトロメトリーを用いれば^{233}PaとNpのγ放射能を区別できるが，簡単な化学操作によりNpからPaを分離除去すれば，極く一般的な井戸型NaIシンチレーションカウンターでも計測できる。本研究は後者の方法に適用する為にNpからPaを分離する方法として二酸化マンガン共沈法とシリカゲルカラム吸着法を検討したものである。各々その特長を考慮して，前者は実験終了後の測定直前の分離法として用いる為に，一方後者は実験直前に分離を行い，^{233}Paの除かれた$^{237+239}Np$を用いて実験する方法として使う為に，種々の検討を行った。

結果　(1)二酸化マンガン法：共栓付遠沈管に，酸溶液，硝酸マンガン溶液および^{233}Paまたは^{239}Np溶液を入れ，最後に過マンガン酸カリウム溶液を加えて5mlとし，30分静置後1分振とうし，遠心分離後上澄み液を計数して種々の条件を検討した。(i) MnO_2量：2.7 M HNO_3での^{233}Paの共沈はMn^{2+}過剰では0.5 mg/ml以上，MnO_4^{-}過剰では0.25 mg/ml以上で定量的であり，^{239}Npは全くとりこまれない。(ii)静置時間：2.7 M HNO_3，4.3 mg/ml MnO_2で検討して，Mn^{2+}, MnO_4^{-}いずれの過剰の場合でも10分以上の静置により^{233}Paは定量的に共沈し，^{239}Npは120分経過後も完全に溶液中に残ることが確められた。(iii)酸性度：硝酸および過塩素酸については1N以上で^{233}Paは定量的にとりこまれる。(iv)共存塩：0.02 MのF^{-}，0.2 MのPO_4^{3-}, SO_4^{2-}がPaの共沈を妨害する。0.2 MのCa^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, 0.02 MのLa^{3+}は妨害しない。F^{-}の妨害は約4倍モルのAl^{3+}で完全にマスクすることができる。　(2)シリカゲル法：カラム吸着分離の為の最適条件を見出す為にバッチ法にて検討を行った。シリカゲル（ケイ酸100メッシュ粉末，Mallinckrodt Chemical Works製）50mgおよび各試薬溶液（^{233}Paを含む）を全体で5mlとなるように遠沈管にとり，シェイカーにて1分振とうした後30分静置，この後再び10分間振とうし，遠心分離の後上澄み液1mlを計数した。(i)シリカゲル量：代表的な酸性度について検討した結果，Paの吸着は担体量と共に増加するが，200 mg/5mlをこえても定量的とはならない。また吸着量と担体量の関係は，本実験条件では吸着平衡に達していないことを示している。ここでは，平衡達成が容易でないことと

カラム法への応用条件を考慮して，上述の担体量，振とう時間を選んだ。(ii)酸性度：図1に影響を示す．硝酸と過塩素酸の系では，5N以上に酸性度をあげればPaが95%以上吸着することがわかる。(iii)共存塩：8NHNO_3からの吸着に妨害を示すものとしては，HF(10^{-3}M)，NaH_2PO_4(0.02M)，H_2O_2(0.2M)があり，Ca^{2+}，Al^{3+}，La^{3+}，Fe^{3+}，Cl^-，SO_4^{2-}，CH_3COO^-は0.2Mまで妨害しない。

考察　(1)二酸化マンガン法の適用範囲：本法におけるNpの回収率(α)とPaの汚染率(β)を，各々^{239}Np(~10^4cpm/ml)，^{233}Pa(~1.7×10^5cpm/ml)を単独で用いて求めた。それぞれ11および10回の実験(MnO_2：4.3mg/ml，$[Mn^{2+}]_{xs}$=0.01M，$[HNO_3]$=2.7M)の結果，αの平均値として0.998，標準偏差0.013およびβの平均値0.0012，標準偏差0.0006を得た。これより本分離法により与えられる系統誤差は^{233}Paの汚染によっていることがわかる。一方偶然誤差は放射能計数に関するものとピペット使用に基づくものがある。図2にこれらの誤差の上限の程度の比較を示す。但しここでは簡単の為^{233}Paは^{237}Npに対して放射平衡になるだけ試料中に含まれており，計数は1ml，1分間，^{233}Paの計数効率は1とした。　(2)シリカゲルカラム法の適用範囲：4cm×1cmφのシリカゲルカラムを用い，Npの収率とPaの漏出を7NHNO_3について求めた。^{237}Np(0.02M×10ml)は最初の20ml流出液中に定量的に回収され，一方^{233}Pa単独の実験では，初めに約0.3%のPaが漏出するが，以後これ以上の漏出はみられなかった。本法における系統誤差はこの漏出^{233}Paおよび分離後に試料中に成長する^{233}Paによる。一方偶然誤差は前と同様に計算できるので，図3にその比較を示す。これはカラム分離後，実験に約10時間をついやしたと仮定した場合の比較である。

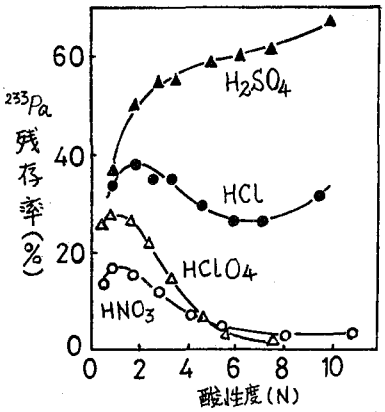


図1　^{233}Paのシリカゲルへの吸着に及ぼす酸性度の影響

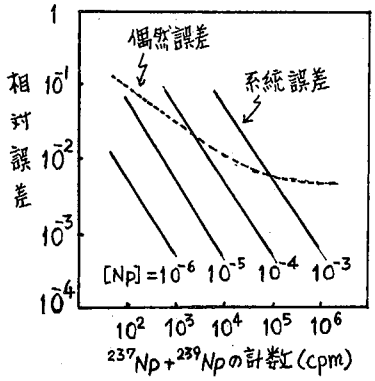


図2　MnO_2法の精度と正確さ

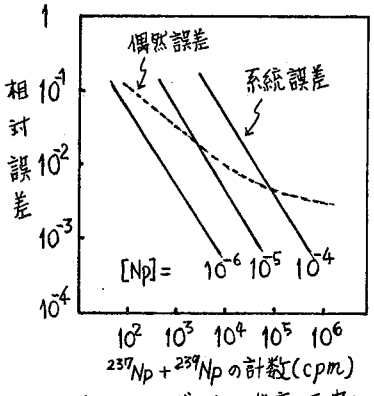


図3　シリカゲル法の精度と正確さ

1B18

ミクロ高速陽イオン交換クロマトグラフィーによる希土類元素の迅速分離

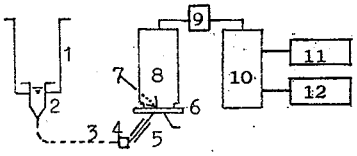
（名大，工）　石井大道　広瀬昭夫　○岩崎之継

1，緒言　当研究室で開発されたミクロ高速イオン交換クロマトグラフィーは，内径0.5mm，長さ数cmのテフロン管に，高速液体クロマトグラフィー用イオン交換体を充てんした小型カラムを用いており，この方法が短寿命核種の迅速分離など放射化学分離に応用できることは，すでに報告した。[1,2]

本研究では，放射化学分離への応用性を更に検討することを目的として，希土類元素の迅速分離を試み，良好な結果が得られたので報告する。

2，装置および試薬　Fig.1に装置図を示す。①のマイクロフィーダーに②のマイクロシリンジ（市販のマイクロシリンジの金属部分をとり除き，テフロン管を用いて細工した。）を取り付けて溶離液および試料の吸入，圧送を行なった。④の試料注入口には，内径0.5mmのガラス管を用いた。

⑤の分離カラムで分離された試料は，直結した⑦のフローセル（セル容積0.7μl）に流入して⑧のGM管によってβ線測定される。GM管は⑨のアテネイターを通して⑩の日立RAH 403型400ch PHAに連結されており，マルチチャンネルスケーラーモードにより10秒又は30秒間隔で計数させた。そして溶離終了後は⑪のレコーダーと⑫のプリンターから，クロマトグラム及び計数値が得られる。なお400ch PHAが使用できない場合には，GM管をスケーラーに連結した従来の方法[1,2]で計数した。



1:Micro feeder,　7:Flow cell,
2:Micro syringe,　8:GM counter,
3:Teflon tube,　9:Attenuator,
4:Injection part,　10:400 channel PHA,
5:Column,　11:Recorder,
6:Shield,　12:Printer,

Fig.1　Block diagram.

ミクロ高速液体クロマトグラフィーにおけるPHグラジェント溶出の技術は，③の内径0.5mm，長さ1m程度のテフロン管内にグラジェントをかけた溶離液をあらかじめ吸入しておき，溶離に際してこれを圧送する方式によっている。細管内での拡散による混合もわずかで，1日程度の保存も可能であった。

溶離液には，α－ヒドロキシイソ酪酸を用い，アンモニア水でPH調節した。充てん剤には，東洋曹達GEL　LS－212　陽イオ

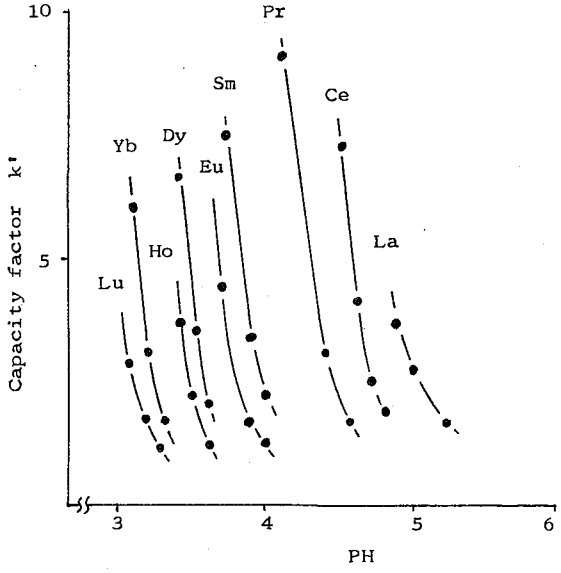


Fig.2　Capacity factor k' as a function of PH.

ン交換樹脂を用いた。

試料は，希土類13元素（Ce Pm を除く）を使用した。Tb 以外の元素は内径3mm長さ2cm 程度のポリエチレン管に 0.003～20 μg/μl（約 1μCi/μl）濃度の溶液20 μl 入れ両端を溶封し，これを原研 JRR-2 気送管（flux: 6.0×10^{13} n/cm²/sec）によって20分照射した。Tb は，$TbCl_3$ の固体のまま JRR-2 気送管（flux: 3×10^{13} n/cm²/sec）によって19時間照射して，イオン交換水で溶解した。それぞれの1部を分取して13元素の混合試料を作成した。

3. 結果　Fig 2に溶離液のPHに対する希土類元素の保持の関係を示した。PHが大きくなると保持は小さくなり，わずかのPHの変化で保持が大幅に変化する傾向は，従来のイオン交換樹脂と同様であった。

次に，13元素の分離に先立ち，隣接する2元素（Lu, Yb），（Ho, Dy），（Eu, Sm），（Pr, La）の分離を予備的に検討した。Fig 2の結果からそれぞれのPH 3.2，3.5，3.7，4.6の溶離液を用いて，内径0.5mm，長さ7cm のカラム，流速8μl/min で行なった結果，いずれも4分以内で分離しうることがわかった。なお予備実験の一部は，立教大学の TRIGA MARK-II 炉を用いて行なった。

最後に，グラジェント溶出法による希土類13元素の分離を行なった。グラジェント溶離のPHは，上記の予備的実験の結果より，（Lu, Yb）の分離可能なPH 3.2から始まって，Laの保持されるPH 6.0の間で変化させることにした。また全分離に必要な液量は，一成分に約2分（液量にして約15μl）あれば十分と考えて，15成分に220μl 必要と見積った。この条件における希土類13元素の溶出例をFig.3に示す。カラムは内径0.5mm，長さ7cm を用いて，流速8μl/min 注入量0.1μl で溶離に要した時間は30分であった。またこの溶離におけるPHの変化は，図の上方に示した。

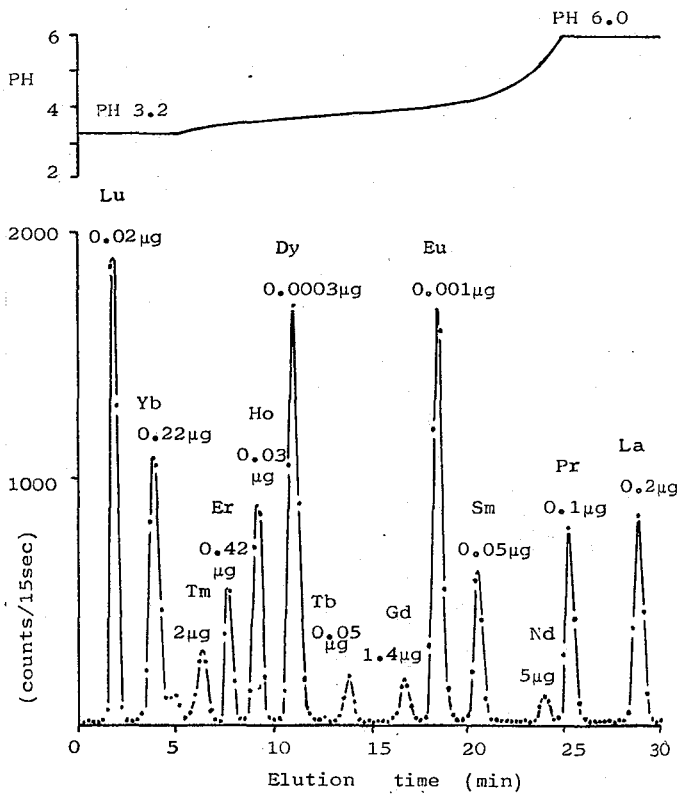


Fig.3　Gradient elution of radioactive rare earths.

1) 石井，堀内　第13回理工学における同位元素研究発表会要旨集（1976）P35

2) 石井，広瀬，岩崎　第20回放射化学討論会講演要旨集（1976）P162

1B19

Cf-252線源の調製

（東大物性研） ○永井 尚生　吉田 邦夫　本田 雅健

演者らは、これまで核分裂片線源として、Cf-252の溶液をAl板上に蒸発乾固したものを用いてきた。最近、分解能がよく、安全に取扱える線源を調製する必要に迫られ、少量のCf-252を精製し、電着線源を作成したので、報告する。

前処理

Cf-252線源（$\sim 10^{-8}$ g）は、1973年に英国RCCより購入したもので、ステンレス容器に封入されていたものを切断してある。化学形は酸化物Cf_2O_3とされている。容器から、注射器を用いて、水および塩酸によりCfを溶出し、蒸発乾固して得られた黄色い残渣を、$HNO_3 + HClO_4$処理した。

イオン交換

1) Laを分離するための予備実験

市販のCf-252には、多量のLaが担体として含まれている（「500μg以下のCfにmg程度の担体Laを含む」）という報告*)があるので、このLaを除去することを第一の目標とし、同時にF.P.による不純物の分離をめざした。アクチナイド元素と希土類元素の分離法は、数多く報告されているが、ここでは、小規模で比較的容易と思われるイオン交換法を用いることにした。また、担体Laが、目的とするCfよりもかなり大量に含まれているということであったので、陽イオン交換法を採用した。

Laの溶離曲線を求めるために、$^{139}La(n,\gamma)^{140}La$ [$T_{1/2}$ = 40.2 hrs.] をtracerとして予備実験を行った（図2）。

2) Cfと希土類元素の分離

カラムは内径4mmのガラス管を用い、Dowex 50W X 8, 200~400mesh, 2mlとし、溶離液は1mlずつ分取した。流速は~1ml/hrである。

溶離液は、蒸発乾固したのち、hand-

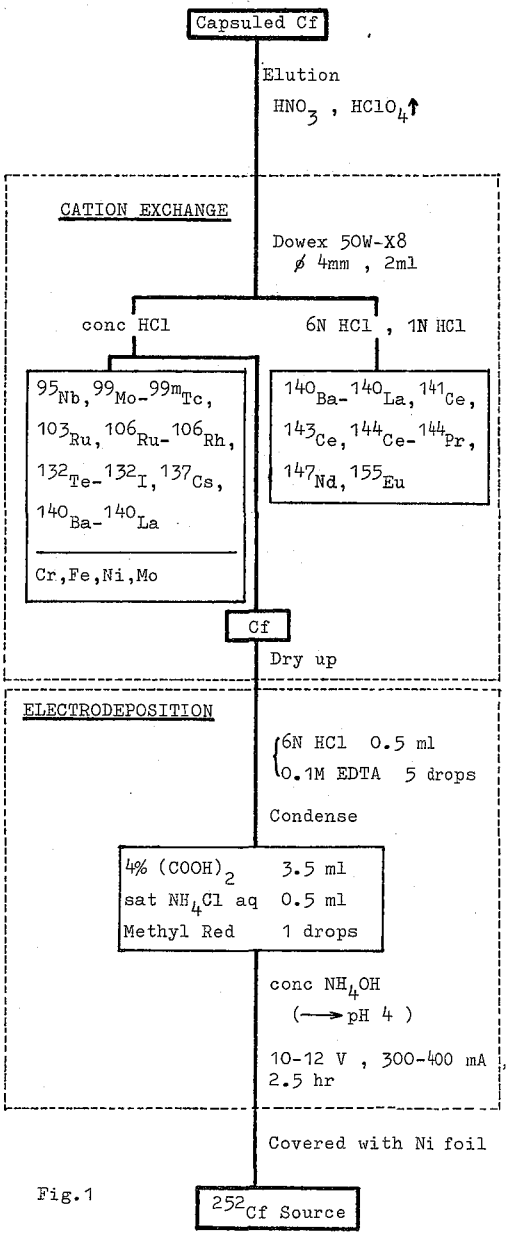


Fig.1

*) 石井 大道　分析化学 23, 416 (1974)

foot monitor，GM計数管，neutron surveyを用い．Cf-252のフラクションをチェックした。第4～7fr.に99%以上の中性子放出成分が認められた．これらのフラクションは無色透明で．残渣は微量であった。

"担体La"は．第8～12fr.にF.P.の^{140}Baからと思われる^{140}Laが認められたが．放射化分析を行ったところ．Laは検出できなかった。また．第2，3fr.は黄色を呈しており．鉄を含んでいた．放射化分析により鉄の含有量を求めたところ．計10μg程度であった。^{50}Cr(n,γ)^{51}Cr，^{58}Ni(n,p)^{58}Coによる^{51}Cr，^{58}Coが検出されていることから．容器からCfを溶出させた際に．ステンレスが溶け出し混入したものと思われる。

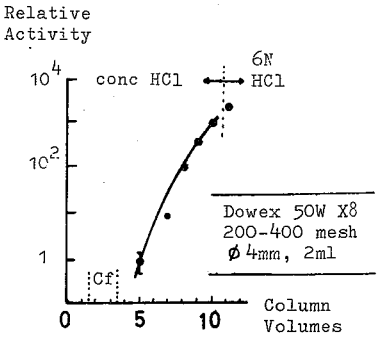


Fig.2 Elution Curve of La

電着

電着は．厚さ0.5mm，径17mmのNi板，白金電極，プラスチックセルを用いた．今回は．図1のようにかなり複雑な電解液を用いて．回収率>80%を得ている。

ニッケル薄膜による汚染防止被膜

米国C.C.A社製Ni foil（grade D，1000Å，89μg/cm²，銅膜裏打ち）をNi枠に貼付した後．クロム酸で銅膜を除き，α反跳による汚染防止のために使用した．この薄膜による核分裂片のエネルギー損失は4MeV程度とされている．

強度

得られた線源は．Pu-238，Pu-239の標準線源を用いて．表面障壁型半導体検出器によるα計数により強度を決定した．得られた値は（1.73±0.04）×10^6dpm（Cf：～2×10^{-9}g）であった。

核分裂片線源としての有効性

1）表面障壁型半導体検出器　SSDを用いて．核分裂片のエネルギー・スペクトルを測定し．分解能を決定するために．現在予備実験を進めている。

2）固体飛跡検出器　ポリカーボネート（Makrofol KG 60μm）を用いて．分解能を検討した。線源から検出器中心までを40mmとし．45°の角度で真空下5～72時間照射した。4MNaOH，20%EtOH溶液を用いて．27℃で7時間エッチングした予備的な結果を図3に示してある．短かい重核のトラックはエッチング過剰気味で．軽核との分離が悪いようであるが．更にトラック数を多くとり．検討している。

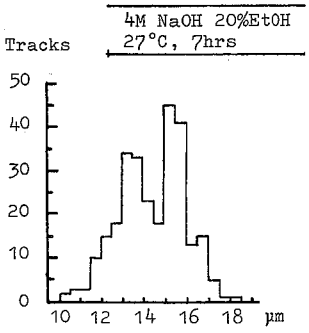


Fig.3
Track Length Distribution

今後の問題　購入後長時間経過したCf-252は．懐変生成物Cm-248を相当量含むことになる。このCm-248を分離することは．ごく薄い線源を調製する上で．一つの問題である．Cm-248［$T_{1/2}$＝3.61×10^5y］の検出法を検討するとともに．陽イオン交換と陰イオン交換を併用することなど．考えてみる必要があると思われる。

1B20　^{231}Pa及びその壊変系列核種の分離とγ線スペクトル

東北大　金研
○三頭聰明、　山名　元、　鈴木　進

アクチニウム系列に属する核種には、7周期のU迄の全元素が含まれており、それぞれが放射化学的に有用な核種である。即ち^{223}Fr, ^{223}Ra, ^{227}Thはそれぞれの同位体の中で、放射性トレーサとして最も優れた性質を持っており、^{227}Ac, ^{231}Paは可秤量で取扱いうる唯一の同位体である。しかし、これらの核種の放射化学的な利用は、親核種の^{231}Pa, ^{227}Acの入手が困難なためと、放射線の基礎データの不足のために充分な拡がりを見せていない。重元素の放射化学的研究の現状を考えても、極低濃度でのRa, Thの化学的研究、Ac, Frの化学的研究は、未開の分野である。このような現状を考えると、アクチニウム系列、特に^{231}Pa又は^{227}Acを確保し、壊変系列核種との分離法と、その測定法を確立することは有意義である。

我々は　以前に人形峠のウラン鉱精錬残渣より^{231}Paを回収することを試み、ある程度の成功をおさめた。また昨年の討論会では、Th, Ac, Raの相互分離法としてＨＤＥＨＰ抽出による方法を報告した。今回は、^{231}Paからの^{227}Acの分離法と、^{231}Pa, ^{227}Th, ^{223}Ra, ^{223}Frのγ線スペクトルについて報告する。

1. ^{231}Paからの^{227}Acの分離

^{231}Paから^{227}Acを分離するには、高濃度のPa(V)溶液を取扱う必要がある。Paの回収精製法としては、主にミクロ量のPaについて、陰イオン交換法、ＴＢＰ抽出法、ＤＩＢＣ抽出法等が広く用いられるが、マクロ量の^{231}Paを定量的に回収精製するには、Pa(V)が安定な錯イオンとして溶存する硫酸溶液でも適用できるＤＩＢＣ抽出法が優れている。我々は精製後7年間放置した10mgの^{231}Paを用い、図-1の方法により^{227}Acを分離した。即ち、

1. $^{231}Pa-^{227}Ac$の9N H_2SO_4-6N HCl溶液を50％ＤＩＢＣベンゼン溶液で抽出する。（^{231}Paのみ抽出される。）
2. 残存する水相を乾固後　9N HCl溶液とし陰イオン交換カラム（Dowex 1×8 100～200 mesh）を通し、更に^{231}Paを除く。
3. 水相のpHを2-2に調整し、1M HDEHP・ベンゼン溶液で、^{227}Ac, ^{227}Thを抽出する。
4. 0.2N HClで^{227}Acを逆抽出する。

1.の段階でのPaの抽出率は99.9％を超えている。従って2の段階以降ではミクロ量の^{231}Paを取扱っているのと同等である。又Pa(V)のＨＤＥＨＰ抽出の抽出率も大きく、ミクロ量での^{231}Paのコロイド、又は非可逆的な重合種が生成したとしても、それらは3.4の段階で完全に除去できる。精製した^{227}Acのα線スペクトルを測定したところ、^{231}Paは全く認められなかった。

2. ^{231}Pa, ^{227}Th, ^{223}Ra, ^{223}Frのγ線スペクトル

^{231}Pa, ^{227}Th, ^{223}Ra, ^{223}Frはそれぞれ強いγ線放出核種であり、原理的にはγ線スペクトロメトリによる定量的な測定が可能である。また、^{227}Acも^{227}Th, ^{223}Ra, ^{223}Fr

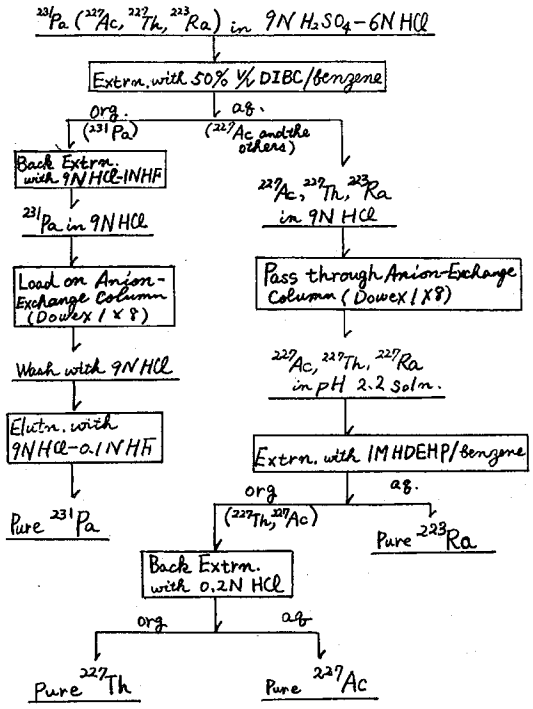


図-1
^{231}Pa, ^{227}Ac, ^{227}Th 及び ^{223}Ra の分離精製

の γ線の成長を測定することによって測定が可能である。しかし、これらの核種の γ線スペクトルは非常に複雑であり、強度の正確なデータも無いのが現状である。我々は それぞれ精製した試料の γ線スペクトルの時間変化を追跡し、^{231}Pa については、成長の認められないもの、^{227}Th, ^{223}Ra, ^{223}Fr については、それぞれの半減期で崩壊するものをそれぞれの核種に帰属する γ線とし、その強度比を求めた。この詳しいデータについては、当日発表するが、以下に概要を述べる。

2.1 ^{231}Pa

強度のデータは A.G. de Pinho 等[1]の報告と極めて良く一致する結果が得られた。しかし最近の γ線データ集に集録されたデータとの一致は余り良くなかった。主たる γ線は 27.4, 90.2, 87.0, 284, 300, 303, 330 keV にあり、後の4本の γ線は いづれも絶対測定を行うに充分な強度を持っている。しかし後述のように ^{227}Th, ^{223}Ra, ^{223}Fr の γ線と多重ピークとなるので、娘核種を含む試料については、その補正が必要である。

2.2. ^{227}Th, ^{223}Fr, 及び ^{223}Ra とその娘核種

^{227}Th では 50, 80, 94, 236, 256, 273, 286, 300, 304, 330, 334 keV に強い γ線があり、同じ娘核種(^{223}Ra)を持つ ^{223}Fr では 50, 80, 235 keV に強い γ線がある。^{227}Th にも、236 keV ピークの低エネルギー側に 235 keV ピークが認められる。従って多量の ^{227}Ac を含む ^{227}Th 試料の測定では Fr の寄与の補正が必要である。

^{223}Ra については、その娘核種をも含めて、123, 144, 154, 159, 269, 271, 324, 328, 351 keV 等に強い γ線が存在する。

2.3. ^{223}Fr の壊変図式

^{223}Fr の γ線を半導体検出器で測定した唯一の研究報告は、H. Maria 等[2]のものがあるが、その 50 keV γ線の強度のデータが我々の結果と、^{227}Th, ^{227}Ac の試料中への混入によって説明できる方向に大きく異っている。そのために壊変図式の修正も必要であると考えられるので、それについても報告する。その際、γ線の放出率は ^{227}Ac の α線の放出率に対して規格化した。

① A.G. de Pinho, E.F. de Silveira, N.L. da Costa, Phys. Rev., (C2), 572 (1970)
② H. Maria, C. Ythier, P. Polak, A.H. Wapstra, Physica, 34, 571 (1971)

1B21　HDEHPを用いた^{228}Acのミルキング法とその放射化学的純度の検討

（東北大金研）　鈴木　進・三頭聰明・○山名　元

1.）緒言　周期律表第7周期の初めの5元素、すなわちFr、Ra、Ac、Th及びPaの放射化学的研究を行うに際して利用されるトレーサは、Acを除いて、全て天然アクチニウム崩壊系列から得る事ができる（^{223}Fr、^{223}Ra、^{227}Th、^{231}Pa）。一方、Acに関しては、アクチニウム系列の^{227}Acがその放射能検出の困難さという点において、トレーサとして不適当であり、トリウム系列の^{228}Acをトレーサとして用いるのが最も便利である。^{228}Acは、半減期が6.13 hrと短いというトレーサとしての欠点を有する一方、γ線の検出による同定、定量が容易であり、親核種である^{228}Raよりのミルキングによって随時、調製が可能である事、又この^{228}Ra→^{228}Acのミルキング系を、天然産出の、あるいは長期間放置した^{232}Th化合物より容易に得る事ができるという事などの利点を持つ。本研究では、HDEHP抽出によるAc－Th－Raの分離法[1]を利用しての、^{232}Th－^{228}Ra混合物よりの^{228}Raの分離、^{228}Raよりの^{228}Acのミルキング法について検討した。又、このミルキング法に付随する^{212}Pbを中心とする放射化学的不純物の除去の問題、精製した^{228}Acの純度に関しての問題についても検討した。

2.）実験　^{232}Thは酸化物として約20年前から保管され、^{228}Ra以下の娘核種を十分量含んでいたものを用いた。^{228}Ac及び^{212}Pbの定量はGe(Li)検出器を用いて、^{212}Pbについては238 keVの、^{228}Acについては128 keV、208 keV、911 keV、970 keV等の主なγ線ピークのピーク面積を計算して行った。十分な強度のγ線を伴わない、^{228}Raの定量は、^{228}Ra－^{228}Acの放射平衡が達成された後に、^{228}Acのβ放射能を測定する事によって行った。精製した^{228}Acの純度の検討は、そのγ放射能の時間変化を、Ge(Li)検出器と井戸型NaIシンチレーションカウンタを並行して用い、γ線スペクトルの面と、全β放射能の両面から追跡して行った。又、各核種の生成及び崩壊量の計算はBatemanの方程式を用い、ミニコンピュータによって行った。抽出に用いたHDEHPは、銅塩とする事によって精製した。[2]

3.）^{228}Acのミルキング法　^{232}Th－^{228}Ra－娘核種・混合物よりの^{228}Raの分離と、^{228}Raミルキングソースの調整及びミルキングソースよりの^{228}Acのミルキング法、更に、不純物として存在する^{212}Pbの除去のプロセスをFig.1に示す。塩酸に難溶性のThO_2より^{228}Raを分離するのに、6N HClによる浸出法を用いる。6N HCl及びThO_2を共に6時間以上煮沸すると^{228}Raは約85%の収率で塩酸溶液に浸出する。少量溶解したThの除去、及び^{228}Raの精製、^{228}Raよりの^{228}Acのミルキングは、Table 1.に挙げた、1M・HDEHP－ベンゼンに対する各元素の分配の差違を利用して行える。少量溶解した^{232}Th、^{228}Thの除去は浸出液を希釈して約0.2 Nとした後に、1M・HDEHP－ベンゼン溶液と振とうする事によって行える（Table 1.a）。^{228}Raよりの^{228}AcのミルキングはTable 1.bの条件によって行うので、pHを2.2に調整した^{228}Raの溶液を準備

する必要があるが、これは ^{228}Ra を一度、Table 1·c の条件で有機相に抽出し、これを pH 2.2 の緩衝液に逆抽出する事により容易に行える。

4) ^{228}Ac のミルキングに伴う問題点　^{228}Ra 中に娘核種である ^{224}Ra が混入している場合は、ミルキングソース中に、^{212}Pb、^{212}Bi、^{208}Tl 等の娘核種が生成してくる。特に、^{212}Pb は HDEHP 抽出に際して、^{228}Ac と似た挙動を示し、半減期も 10 hr と長いためこれを完全に除去する必要がある。我々は、^{228}Ac を 1N HCl 溶液として陰イオン交換樹脂カラムに導入して ^{212}Pb を分離するという方法を用いた。^{224}Ra は親核種である ^{228}Th を除いた場合、それ自身の崩壊と、$^{228}Ra \rightarrow {}^{228}Ac \rightarrow {}^{228}Th \rightarrow {}^{224}Ra$ による成長との関係によって、約30日目に最少となるが、それ以後は再び増加する。そのため、^{224}Ra 以下の娘核種が存在しない純粋な ^{228}Ra ミルキングソースを作るには ^{228}Th が蓄積しないように、これを定期的に除去しなければならない。又、純粋な ^{228}Ac を単離してその崩壊を追跡した結果、約2日後には $^{228}Ac \rightarrow {}^{228}Th \rightarrow {}^{224}Ra$ の崩壊による ^{212}Pb の顕著な成長が見られるため、全γ放射能による ^{228}Ac トレーサの追跡を行えるのは、^{228}Ac 単離後約1.5日以内に限られるという事がわかった。

	4N	1N	a 0.2N	b pH 2.2	c pH 3.5
Th	16.6	389.8	$> 10^3$	○	○
Ac	×	×	0.03	140.6	○
Ra	×	×	$\approx 10^{-3}$	0.04	11.7

Table 1. HCl 溶液よりの、Ac、Ra、Th の 1M·HDEHP-ベンゼンに対する分配比

○ … 定量的に有機相に分配する

× … 定量的に水相に分配する

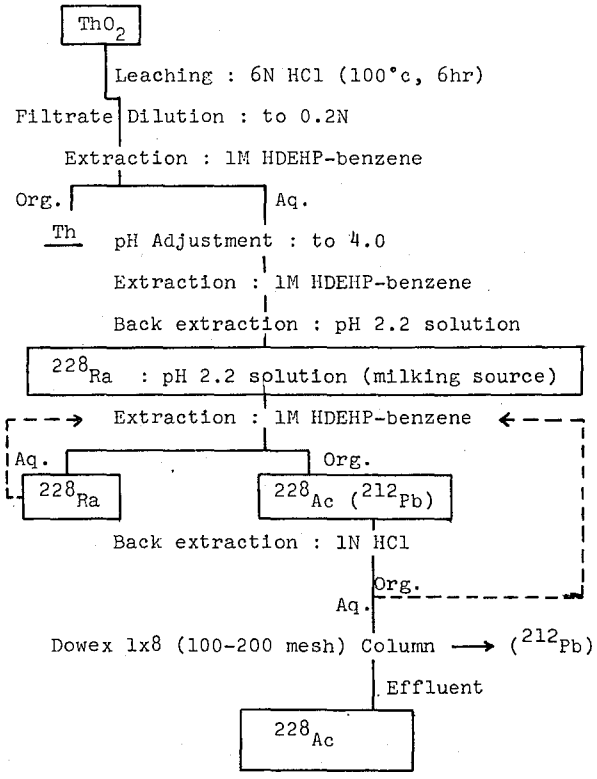


Fig. 1. ^{228}Ac のミルキング法

1.) T.Mitsugashira, H.Yamana and S.Suzuki
Bll. Chem. Soc. Jpn. ; Vol.50-No.11 (1977), to be published

2.) W.J.McDowell, P.T.Perdue and G.N.Case
J. Inorg. Nucl. Chem. ; 38, 2127-2129,(1976)

2B01　　環境試料中の放射性セシウム，ストロンチウムの分析法

（日本分析センター）○野中信博　本多哲太郎　福嶋浩人
木村敏正　樋口英雄　浜口博

1．諸言　環境試料中の放射性ストロンチウム，セシウムの定量法の検討，開発が種々行われているが現在用いられてる分析法は，放射性ストロンチウムの分析は試料溶液からシュウ酸塩としてアルカリ土類元素を分離後，発煙硝酸を用いてMg，CaとSr，Baを分離し，Baをクロム酸塩として取り除いた後Srを炭酸塩として分離する方法，また放射性セシウムの分析は試料溶液からリンモリブデン酸アンモニウム（以下AMP）を用いてアルカリ元素を吸着し，Bio-Rex陽イオン交換樹脂カラムを用いてK，Rbを除去後Csを塩化白金酸塩として定量している。

我々は，すでにEDTA錯体の生成を利用したイオン交換樹脂分離による^{89}Sr，^{90}Srの分析法[1,2]，AMP－ガラス繊維混合カラムを用いた^{137}Csの分析法[3]を開発し発表してきた。今回これらの方法を組合せ，同一試料よりセシウム，ストロンチウムの系統的分析を環境試料（原乳，野菜，魚，土壌，海水等）に適用した。

2．実験

1)．除染係数　フォールアウト等に由来し，通常のモニタリングにおいて環境試料中にその存在が認められることの多い放射性核種を対象とし，^{51}Cr，^{54}Mn，^{59}Fe，^{60}Co，^{106}Ru，^{131}I，^{137}Cs，^{133}Ba，^{144}Ceの各同位体を用いて本分析法における除染係数を調べた。ストロンチウムはイオン交換樹脂における，セシウムの場合はAMP－ガラス繊維混合カラムにおける除染係数を表－1に示す。得られた結果は環境試料を対象とする分析法として満足できる値と思われる。

表－1　除染係数

核種	γ線エネルギー(keV)	Srの除染係数	Csの除染係数
^{144}Ce	134	$>10^5$	$\geq 2.6\times10^3$
^{51}Cr	320	5×10^3	$\geq 8.6\times10$
^{133}Ba	356	2×10^2	4.9×10^3
^{131}I	364	$>10^4$	—
^{106}Ru-^{106}Rh	622	$>10^5$	1.3×10^3
^{137}Cs	662	$>10^6$	—
^{54}Mn	835	$>10^6$	$\geq 1.1\times10^5$
^{59}Fe	1099	$>10^5$	$\geq 1.3\times10^4$
^{60}Co	1332	$>10^5$	1.8×10^5

2)．^{89}Sr，^{90}Sr，^{137}Csの定量　実際の環境試料を用いて分析を行った。方法を図－1に，示す。

3．結果と考察　環境試料に本分析法を適用し得られた^{89}Sr，^{90}Sr，^{137}Csの値を表－2に示す。^{90}Srは，発煙硝酸法と，^{137}Csは陽イオン交換樹脂法により得られた値とよく一致した。^{90}Srの場合は発煙硝酸の危険性のない点，^{137}Csの場合は，陽イオン交換樹脂法の分離時間に対して，AMP－ガラス繊維混合カラム法は分離時間を2～3倍短縮

できる。

図-1 環境試料中の ^{89}Sr, ^{90}Sr, ^{137}Cs の分析法

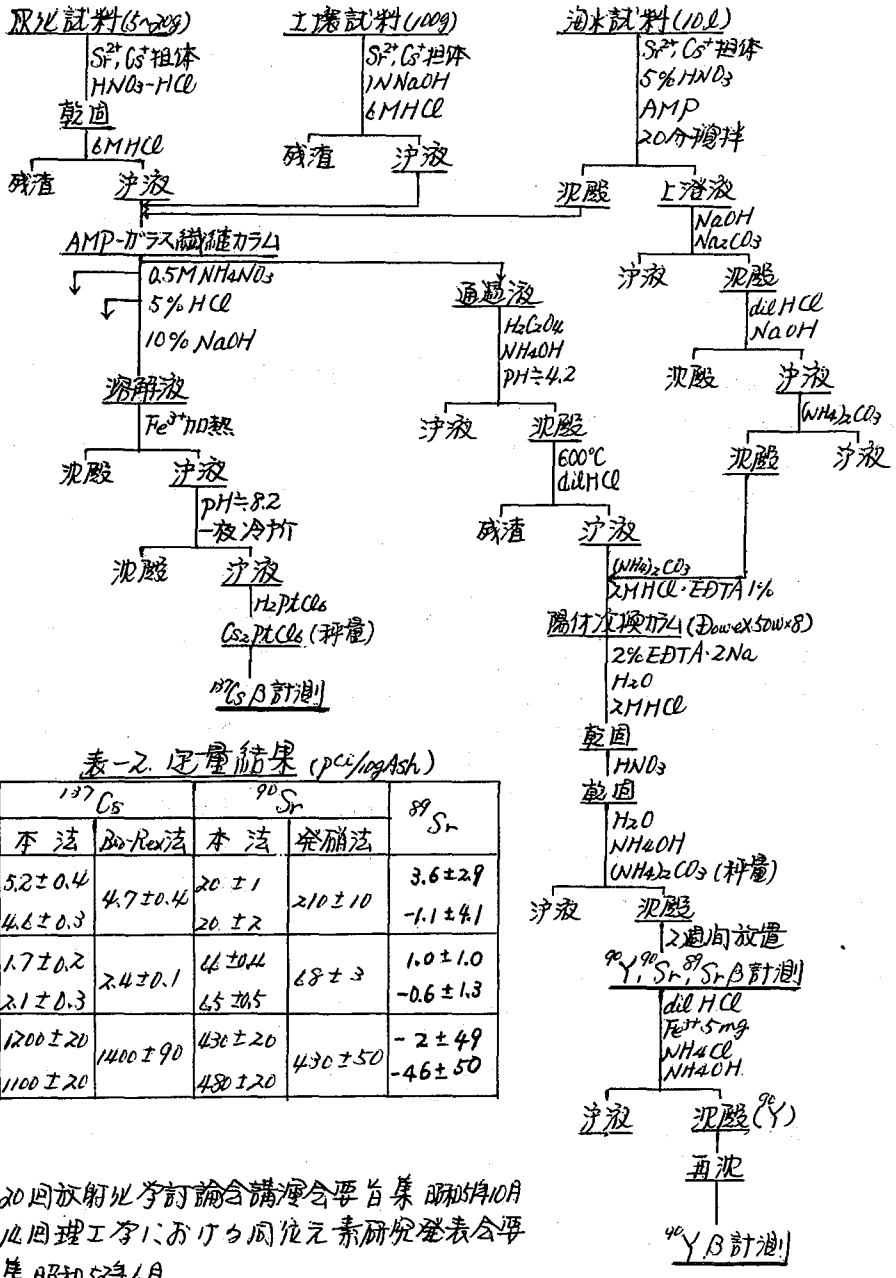


表-2. 定量結果 (pCi/kgAsh)

試料	^{137}Cs 本法	^{137}Cs Bio-Rex法	^{90}Sr 本法	^{90}Sr 発煙法	^{89}Sr
野菜	5.2±0.4 4.6±0.3	4.7±0.4	20±1 20±2	210±10	3.6±2.9 -1.1±4.1
魚	1.7±0.2 2.1±0.3	2.4±0.1	4.4±0.4 6.5±0.5	6.8±3	1.0±1.0 -0.6±1.3
土壌 (pCi/kg)	1200±20 1100±20	1400±90	430±20 480±20	430±50	-2±49 -46±50

文献

1). 第20回放射化学討論会講演会要旨集 昭和51年10月
2). 第11回理工学におけるRI研究発表会要旨集 昭和52年6月
3). 野中他. Radio Isotopes. 25(10) 600 (1976)

2B02　クラウンエーテルを用いる牛乳中^{89}Sr，^{90}Srの放射化学分析

（日本分析セ）○木村敏正・（公衆衛生院）岩島清・
（立教大原研）石森達二郎・（理研）浜田達二

1．序論　環境試料中の^{89}Sr，^{90}Srの分析法については、発煙硝酸法及びイオン交換樹脂法等がこれまでに発表されている。演者らは、クラウンエーテルを用いる液－液抽出法により、多量のカルシウムイオンと共存する少量のストロンチウムイオンを分離する方法をすでに発表した[1]。この方法は、両者のイオン半径の差から生じる、クラウンエーテル化合物の安定度の差を利用する方法である。ここでは、この分離法を、ミルク中の^{89}Srと^{90}Srの分析法に適用することを試み、満足な結果が得られたので報告する。

2．実験と結果　クラウンエーテルとしてはその空孔直径と溶媒への溶解度を考慮してDicyclohexyl 18-crown-6（以下C-18と記す）を、液－液抽出に用いる有機溶媒としてはクロロホルムを用いた。

カウンターイオンとしてピクリン酸イオンを用い、ストロンチウムイオンが有機相へ抽出される時の化学形をモル比法により調べた結果$Sr\cdot(C\text{-}18)(C_6H_2N_3O_7)_2$と推定された。

ストロンチウムイオン20mgとカルシウムイオン0.5～13gを含む溶液を試料として、この液－液抽出法により分離した例について、用いた方法を図1に、その結果を表1に示す。ストロンチウムの回収率は0.8～

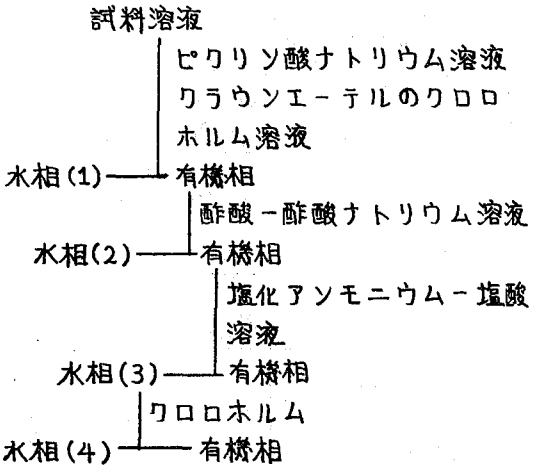


図1．液－液抽出法によるSr^{2+}とCa^{2+}の分離法

表1．液－液抽出法によるSr^{2+}とCa^{2+}の分離

試料溶液中のSr^{2+}(mg)	20.4	20.6	21.2	21.7	20.0
Ca^{2+}(g)	0.6	1.2	2.3	3.5	13.6
水相(4)中のSr^{2+}(mg)	19.0	18.8	18.1	17.7	16.5*
Ca^{2+}(mg)	0.01	0.03	0.06	0.1	0.03*
Sr^{2+}回収率	0.93	0.91	0.85	0.82	0.83*

*試料溶液から有機相への抽出、酢酸－酢酸ナトリウム溶液による有機相の洗浄を、それぞれ2回ずつ行った。

0.9であり、カルシウムイオンの混入量は最大0.1mgであった。

^{89}Srの半減期が約50日と比較的短いため、核爆発実験直後等の場合以外はその測定は困難であり、従って、試料中の^{90}Srの濃度から分析に用いる試料の量を決める場合が多い。現在、ミルク中の^{90}Sr濃度は0.8～9 $pCi \cdot l^{-1}$であり、β線計測時の統計誤差等を考慮して1回の分析操作に試料1.5lを用いると、その中に含まれるカルシウム量は約1.6gである。この程度のカルシウム量は、表1に示した結果から、この分析法が適応できる範囲である。さらに、他の環境試料についても、試料中のカルシウム量と表1の結果から、十分適応できると考えられる。

これらの結果を基に、ミルク中の放射性ストロンチウムの分析法を作成した。その概略を図2に示す。この方法により得られた分析結果を、従来広く行なわれている発煙硝酸法による結果と共に表2に示す。さらに、一定量の^{89}Sr, ^{90}Srをミルクの灰化試料に添加した試料についての結果も併記する。作成した分析法の回収率は平均約0.75であり、計測値を補正する化学収率としては満足できる値である。

本分析法におけるD.F.値を、セシウム，マグネシウム，カルシウム，バリウム，ランタン，ルテニウム，ヨウ素について調べた結果それらは全て10^4以上であった。

試料灰化後の分析操作に要する時間は、約1.5日程度であり、従来行なわれている発煙硝酸法，イオン交換樹脂法にくらべ½以下であった。

これらの結果によれば、この方法は、ミルク中の放射性ストロンチウムの定量法として満足すべきものである。

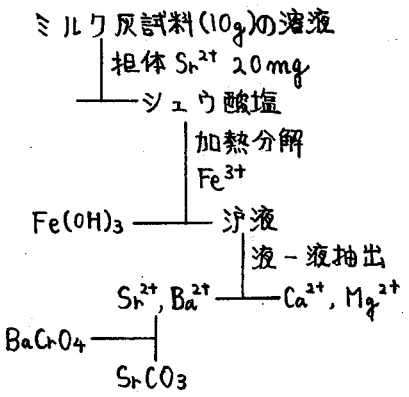


図2. ミルク中の^{89}Sr, ^{90}Srの分析法

表2. ミルク試料中の^{89}Sr, ^{90}Srの分析結果

方法	回収率	加えた放射能		分析結果	
		^{89}Sr(pCi)	^{90}Sr(pCi)	^{89}Sr(pCi)	^{90}Sr(pCi)
本分析法	0.756	なし	なし	0.80±0.72	1.98±0.30
	0.738	なし	なし	0.24±0.73	2.15±0.31
発煙硝酸法	0.715	なし	なし	0.88±0.77	2.06±0.32
本分析法	0.694	1296±25	202±6	1271±33	203±8
	0.766	1296±25	202±6	1266±33	192±8
	0.769	1296±25	202±6	1313±34	197±8

灰化率6.7×10^{-3}の灰化試料10gをそれぞれの分析に用いた。

1) T.KIMURA, K.IWASHIMA, T.ISHIMORI, and H.HAMAGUCHI, Chem. Lett., 563 (1977).

2B03　環境試料中の ^{95}Zr, ^{95}Nb の分離定量法

（動燃・東海）　○大和愛司，宮河直人，平山昭生

1.はじめに　環境放射能の測定は核実験によるフォールアウトの追跡あるいは原子力施設周辺のモニタリングなどの目的で行われているが，その対象となる核種はβ放射性核種では核分裂収率が高く長半減期のものが主である。このような核種として ^{90}Sr, ^{137}Cs, ^{106}Ru, ^{144}Ce などが多く研究されてきたが，^{95}Zr, ^{95}Nb については比較的少ない。半減期65.5日の ^{95}Zr は熱中性子による ^{235}U の分裂で6.2％の収率で生成し ^{95}Nb はその娘核種で半減期35日である。両者の環境中の平衡関係は明らかでない。^{95}Zr (β_{max} 0.396, 0.360) と ^{95}Nb (β_{max} 0.160) はβ線エネルギーがかなり異るので比率の不明な両者を同時にβ測定しても正確に個々の値を求めることはもとより採取から測定までの減衰補正も正しく行えない。従来の分析法では，両者を分離しないまゝ測定することや，試料量を十分多く用いられないことなどにより，現実の環境レベルの追跡に適用できず，従って両者の環境中の挙動を知ることは難しかった。そこでこれらの点を改善し実際の環境レベルの ^{95}Zr, ^{95}Nb を個別に定量する方法を検討し，この方法により海水，海産物などに含まれるこれらの核種を測定した。

2.方法　分析法の概略を図1に示す。本法の特徴は海産物等に多く含まれるリン酸塩の除去にある。また対象とした試料は，大量処理の困難さや他の理由でGe(Li)検出器などによるγスペクトロメトリーを適用しにくい海水，海産物を主とし，現在の環境レベルが他の方法により測定可能な表土，海底土などは対象としなかった。又，海水などはあらかじめLaと共沈捕集し，海産物は450°Cで灰化したのち本法に適用した。図1において，Zr, Nbの各担体にRIをスパイクした場合，filtrate(1)として損失する ^{95}Zr は8.5％，^{95}Nb は2.2％であるが，海産物灰20gに担体，RIをスパイクし処理した場合は，灰の性質により損失率は異る。融解性のある灰（海草類）では約1/3のZr, Nbが損失する場合が認められるが，乾固性の灰（魚肉類）ではZr 3～8％，Nb 2～10％の損失であった。この灰焼から沪過までの操

Sample (ash)
- Carrier Zr,Nb ; 20 mg
- calcination -- 700 °C
- HNO_3 5 ml
- H_2O 200 ml
- boil untill dispersion
- Na_2SO_3 20%, 50 ml
- 80 °C 10 min
- cool
- filter -- 0.45 μm
- ppt ---- filtrate(1)
- SO_3 water washing
- HCl + HF
- filter -- 3 μm
- filtrate ---- ppt
- H_3BO_3 boil to concentrate
- ** HCl
- extraction -- TBP-xylene
- back-extraction -- 1n HCl
- NH_4OH
- centrifugation
- ppt ---- supernatant
- 9n HCl + 0.01n HF
- anion exchange column
  - efluent
    - NH_4OH
    - ppt
    - HCl
    - manderic acid
    - Zr-manderate
    - ZrO_2
  - 9n HCl + 0.1n HF
    - eluate
    - NH_4OH
    - ppt
    - H_2SO_4
    - SO_3
    - tannic acid
    - Nb-tannate
    - Nb_2O_5
- counting and weigh

Fig.1 Procedure for Zr/Nb -95 determination.
** Starts here for seawater.

作では，Zr，Nbを不溶性の酸化物として沈殿中に残し妨害イオン，特にリン酸塩を除くことが目的であるので，力焼は酸素が十分供給されるよう留意した。Na_2SO_3は水和させるため，又SO_3水は$CaSO_3$沈殿の溶出のために用いた。　陰イオン交換法によるZr，Nbの分離を　HCl-HF系，H_2SO_4系，H_2SO_4-H_2O_2系で検討した。用いた樹脂はDowex 1×2　でカラムの寸法は　1 cmφ×7 cm，流速は約1 ml/分　である。溶離曲線の例を図2に示す。横軸はカラムボリューム（C.V.）単位，たて軸はスパイク量に対する溶出率である。これらの測定はGe(Li)検出器－4000ch波高分析器で行った。Zr，Nbの相互分離は9N HCl系で良好であり9N HCl－0.01N HFからZrが，又9N HCl－0.1N HFでNbが順次溶離する。分析操作はこの条件を用いている。イオン交換分離後の各フラクションは，Zrはマンデル酸塩として，又Nbはタンニン酸塩として沈殿させたのち，それぞれ900℃で焼き，ZrO_2，Nb_2O_5の酸化物としたのち水に分散し，円板状になるよう吸引沪過し，乾燥後秤量，放射能測定を行った。2πガスフロー計数器を用いた場合，計数効率は$^{95}ZrO_2$ (20mg)で29%，$^{95}Nb_2O_5$ (10mg)で13.5%であった。

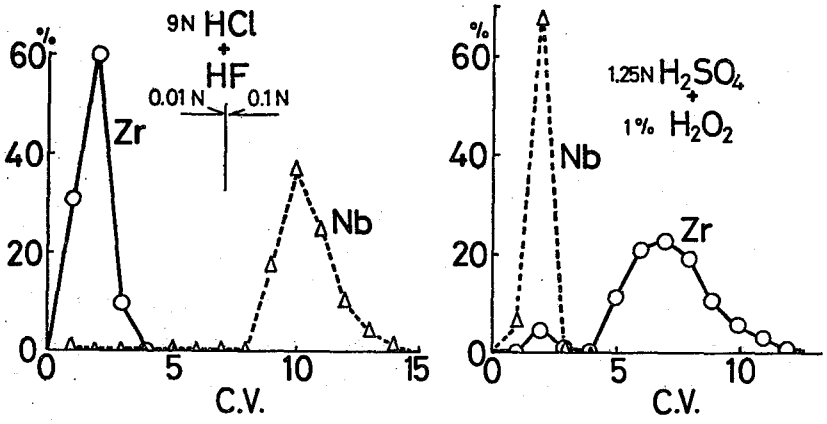


Fig.2 Separation of Zr and Nb by anion exchange column.

3.実測例　本法により環境試料を測定した結果の1例を表1に示した。これらの結果はいずれも試料採取日に遡って補正してある。^{95}Zr，^{95}Nbは十分な時間経過後にはNb/Zrの比は2.15に近づくので，表1の結果と併せて考察すると，分析例が少ないので断定的ではないが，海水中では両者はほゞ平衡に近い値を示すようである。又，海産物では，Nb/Zr比はかなり小さく，平衡にないことが推察される。2試料であるが松葉のZr，Nbは，Ge(Li)検出器によっても測定され，その結果は本法の結果と良く一致を示した。

Table 1, Zirconium-95 and Niobium-95 in environmental samples.

sample (No.of analyzed)		collected	Zr-95(pCi/kg)	Nb-95(pCi/kg)	ratio Nb/Zr
Hirame	(4)	'76. 7.	0-15 (av. 5.8)	0-3 (av. 0.95)	0.16
Karei	(5)	'76.10.-'77. 1.	1-16 (7.8)	0-8 (3.4)	0.44
Hijiki	(5)	'76.11.-'77. 3.	2-23 (12)	0-10(5.2)	0.43
Hirakai	(7)	'76.10.-'77. 1.	2-11 (8.1)	0-9 (2.8)	0.35
seawater	(8)	'76.10.-'77. 6.	0.07-0.16(0.11)	0-0.53(0.23)	2.06
pine needle(2)		'77. 2.	959, 712	1600, 1200	1.68

2B04

大容量水試料中のガンマ線放出核種の測定.

都立RI研. ○鈴木隆司. 堀口泰裕

目的。

現在、環境水試料中のガンマ線放出核種の測定は主として前処理を行なったのち、小容量試料として測定し、定量する方法がとられている。とくに核分裂生成物などについては科学技術庁から処理、測定方法の指針が出されている。

しかし、近年、半導体検出器もさまざまな型式が市販されるようになってきており、トールタイプの検出器も数多くみられるようになった。このような型式の検出器を使用した場合、NaI検出器で行なわれたマリネリビーカーのような試料容器を使用して測定すれば、検出効率はかなり向上すると考えられる。ことに短半減期核種や都市廃水、スラリー状の処理スラッジのような化学処理が困難な試料については有利な条件で直接測定が可能と判断される。

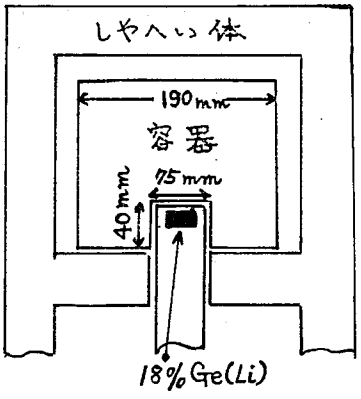
大容量試料中の核種の定量を行なうためには、容量や幾何学的条件の差によるガンマ線エネルギー効率の変化を明確に求めておかなければならない。

そこで本実験では、計数効率、エネルギー効率が容器の形状、試料容量によりいかに変化するかを求めるとともに、実際試料として各都市の廃水処理スラッジを測定して、測定方法の有用性やスラッジ中のガンマ線放出核種の存在量について検討を行なった。

方法。

較正曲線を求めるための試料としては20% KCl溶液、および比放射能が一定のAC-228溶液を使用した。このAC-228溶液はTh-232を多量に含む鉱泉沈澱物を採取し溶解したものである。

これら溶液を5ℓ平底ポリタンクおよび第1図に示すようなマリネリタイプの3.5ℓ容器に0.4～3ℓ入れ、試料の容量変化に伴なう各ガンマ線ピークの計数値の変化を求めるとともにエネルギー効率曲線を求めた。また実際の試料中の核種を定量するための計数効率はK-40の存在量が既知のKCl溶液で求めた。実測試料は各都市の廃水を処理したのち生じた活性汚泥を採取し、放置沈降後に上澄み液を捨て、スラリー状の3ℓ試料をマリネリタイプ容器に入れスペクトロメトリーを行なった。



第1図. 測定の概略図。

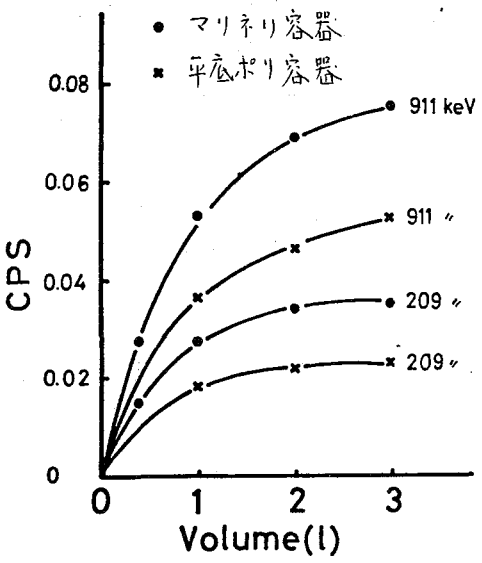
結果。

第2図に示すように、本測定系においても3ℓ試料の場合、マリネリタイプ容器を使用すれば平底ポリタンク容器の約1.5倍程度の

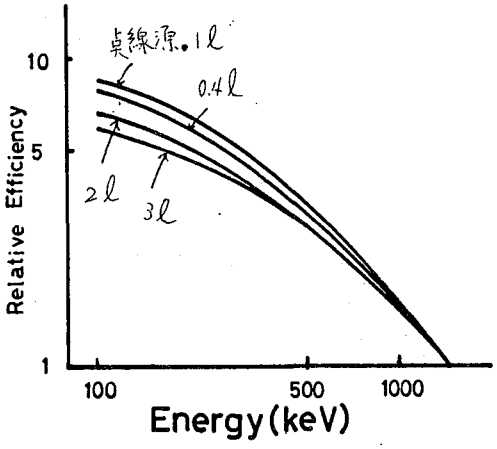
計数値を得ることができた。

この結果から、今後トールタイプの検出器を使用し容器の井戸型部分をより深くすれば、かなりの計数効率の向上が期待される。また、第3図のごとく0.4, 1ℓの試料では自己吸収による影響は認められないが、2ℓ, 3ℓと容量が増加するに従って自己吸収の影響があらわれ、低エネルギー側ほど顕著である。このため、大容量試料の測定に際しては、あらかじめ試料容量に応じた効率曲線を求める必要がある。

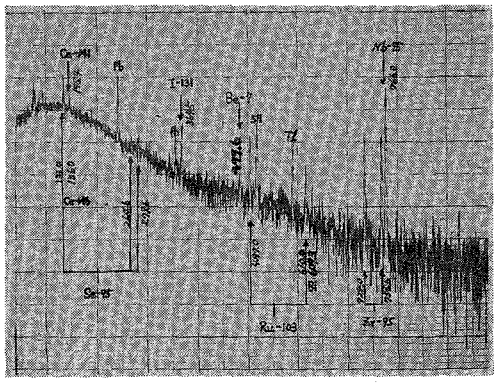
実測試料として都市廃水のスラッジを測定した結果、第4図のスペクトルにみられるように、昨年の核実験の影響と推定される核分裂生成物や医療用核種と思われるI-131, Se-75などが検出され、それぞれの核種について定量値を求めることができた。



第2図. 容器の容量と計数効率の関係.



第3図. 相対効率曲線.



第4図. 廃水処理スラッジのガンマ線スペクトル.

2B05　環境中に存在する放射性核種の定量（5）松葉中の放射性核種濃度の時間変動

（名大理）　古川路明

1．「原子力平和利用」の進展とともに環境中に存在する放射性核種に関する問題の重要性はますます増大しているように思われる。当研究室においては1973年以来種々の環境試料中の放射性核種の定量に従事し，測定結果の一部は学会において発表しているが，今回は主として1976年10月以後に採取した松葉試料の中に含まれているγ線放射体について報告する。松葉中の放射性核種については昨年の放射化学討論会において報告したが，その後中国によるかなり大規模な大氣圏内核実験がおこなわれ，それによる降下物が原子力発電所から放出される放射性核種の検出をさらに困難にするおそれがあった。しかし福島原子力発電所付近で採取された試料からは以前と同様にコバルト60が検出され，他の地域で得られた試料に対する測定値と比較すると，発電所付近の汚染は明らかなようにみえる。

2．測定試料は福島原子力発電所付近および名古屋大学構内において昨年末から今年の初めにかけて採取した。500 g から 1 kg の試料を最高450°で灰化し，ポリエチレン製の袋につめて測定試料とした。γ線スペクトロメトリーは堀場製作所製の Ge(Li) 半導体検出器（GU-C52，50 cm^3 相当）と日立製作所製の2048チャンネル波高分析器を用いておこなった。測定系全体としての分解能は1.33 MeV γ線に対して2.6 keV であり，ピーク検出効率は0.37％であった。

一部の松葉試料については立教大学原子力研究所のTRIGA MARK II 型原子炉を用いて放射化分析をおこなった。Mn，Na，K については5分間照射した試料から定量し，Fe，Co，Zn，Se，Br，Sb については18時間照射した試料から定量した。

3．検出定量できた核種はTable 1. に示した通りである。^{40}K，^{7}Be 以外は人工放射性核種であり，その大部分は大氣圏内核実験によって生成したものである。しかし ^{60}Co についてはほとんど全てがBWR型原子力発電所から放出されたものと考えられる。

Table 1. Measured nuclides, halflives, γ rays counted and γ ray abundances

Nuclide	Halflife	E_γ (keV)	Abundance
Ce-144	284 d	133.4	0.11
Ce-141	32.5 d	145.4	0.48
Sb-125	2.71 y	427.7	0.31
Be-7	53.6 d	477.6	0.10_3
Ru-103	39.8 d	497.0	0.89
Cs-137	30.0 y	661.6	0.86
Zr-95	63.3 d	724.0	0.45
Nb-95	35.0 d	765.8	1.00
Co-58	71.3 d	810.6	1.00
Mn-54	312 d	834.8	1.00
Co-60	5.26 y	1173.1	1.00
		1332.4	1.00
K-40	1.26×10^9 y	1460.7	0.11_0

現在までに得られた結果の中から福島原子力発電所付近で採取した松葉に対する測定値をTable 2. に示した。これらの結果をその他の測定値と比較して得られた結論を以下に示す。

1）以前の測定結果と比較して短寿命の核分裂生成物の濃度はいちじるしく増加している。これは明らかに1976年秋の中国による核実験に由来している。

2）核分裂生成物以外の核反応生成物につ

いては^{58}Coが検出されていることが興味深い。一方では^{60}Coの濃度がそれほど増加した跡がみられず，原子力発電所からの放出の検知は従来通り可能なように思われる。^{54}Mnは以前よりも高濃度となり，この核種による発電所からの放出の検知はしばらくの間不可能と思われる。

3）当研究室で継続中の大気中の放射性核種の測定結果によると，1976年中に降下した放射性物質は同年9月26日の核実験によるものが大部分であるが，1977年に入ってからの降下物には11月17日の核実験によるものが多く，特に最近はその傾向がいちじるしい。しかも長寿命核種についてはかなり高い濃度を示している。したがって今後も松葉中の放射性核種の濃度は高いものと考えられるが，核分裂生成物以外の放射性核種はそれほど多くないであろう。

4）名古屋大学構内で採取した松葉の放射化分析の結果についてTable 3. に示した。この中で特に注目すべきなのはマンガンの含量が非常に高いことであって，^{54}Mnが松葉の中から検出されやすいのもそのためであろう。他の元素についてはそれほど顕著な傾向はみられないが，重金属が濃縮されやすいのは一般的な特徴であると考えられる。

Table 2. Concentrations of various radionuclides in pine leaves (pCi/kg)

Sample	3	5	8	9	10	13	15
^{54}Mn	19.4(2.4)	17.4(1.5)	8.1(1.6)	19.1(1.6)	15.6(1.8)	16.3(1.9)	10.1(2.4)
^{60}Co	10.5(2.2)	9.5(1.4)	1.4(1.4)	2.0(1.2)	7.2(1.7)	0.6(1.7)	2.1(2.1)
^{58}Co	42(6)	54(4)	24(3)	90(5)	54(6)	74(6)	54(5)
^{7}Be	2275(115)	2205(70)	1060(70)	1665(115)	2750(70)	2270(105)	3060(105)
^{144}Ce	525(11)	629(10)	298(10)	1050(10)	648(10)	836(10)	678(15)
^{141}Ce	1030(10)	1440(10)	680(10)	2045(15)	1225(15)	1985(30)	1845(15)
^{137}Cs	58(3)	246(3)	85(3)	31(3)	602(4)	43(3)	42(3)
^{95}Zr	1530(30)	1710(20)	795(20)	3905(35)	2230(30)	2610(30)	1815(35)
^{103}Ru	236(23)	302(10)	158(6)	274(14)	245(26)	372(22)	384(15)
^{40}K	2590(55)	2205(30)	1770(35)	2400(35)	1885(35)	2240(40)	2645(50)

* The samples were collected near Fukushima Atomic Power Station. Errors due to counting statistics are shown in the parentheses.

Table 3. Concentrations of various elements in pine leaves (ppm)

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Na	8.8	7.2	9.6	27.9	13.8	16.6	20.8	11.6	13.6	7.9	10.9
K	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3340	2180
Rb	4.6	4.4	3.5	3.4	4.4	—	4.4	4.2	—	—	—
Br	0.33	0.42	0.40	1.23	0.53	0.45	0.36	0.32	0.92	0.76	0.92
Mn	94	140	116	180	221	349	68	68	113	45	151
Fe	16	19	22	58	13	47	25	14	—	—	—
Co	0.37	0.34	0.34	0.43	0.30	0.45	0.28	0.31	—	—	—
Zn	11	12	12	19	11	16	12	14	18	34	31
Se	0.36	0.32	0.31	0.35	0.34	0.18	0.46	0.51	—	—	—
Sb	—	0.10	0.05	0.09	0.05	0.07	0.14	0.10	0.14	0.19	0.07

2B06　伊豆大島の溶岩および土壌中の^{137}Cs

（青山学院大理工・明治大工・東大地震研）○木村幹・佐藤純・佐藤和郎・平尾良光・佐羽内真利子・斉藤裕子

緒言

Meierら[1]は、本邦の火山岩を含む世界各地の火山噴出物に含まれる^{239}Puをアルファ線スペクトロメトリーにより定量し、10^{-14} g/gオーダーの値を報告し、さらにこの^{239}Puが放射性降下物起源でないことを推論している。これに対し、佐藤ら[2]は本邦の第4紀の火山噴出物約60種について^{137}Csの含量を求め、これに降下物中の$^{239}Pu/^{137}Cs$比（三宅ら[3]）を適用するとMeierらの^{239}Puの値と同様のオーダーになることを報告した。今回は、地域を伊豆大島に限定し、溶岩，火山灰および土壌の試料について非破壊ガンマ線スペクトロメトリーにより、その中に含まれている^{137}Csの定量を行い，特にその分布の状況を明らかにする。

実験

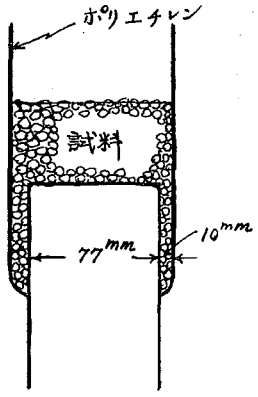
試料は溶岩の表層および内部の"新鮮な"部分，火山灰堆積層中の表層と深層等、^{137}Csの分布を明らかにすることができるように選択して採取した。溶岩はあらくだきにし、火山灰・土壌は風乾して混入している植物を除去し、その100～500gをアクリルあるいはポリエチレンの容器（第1図）に入れて放射能測定に供した。

測定器は、一部Ge(Li)半導体検出器を用いたが、大部分の試料についてはNaI(Tl)シンチレーション検出器を用いてガンマ線スペクトルを観測した。

結果

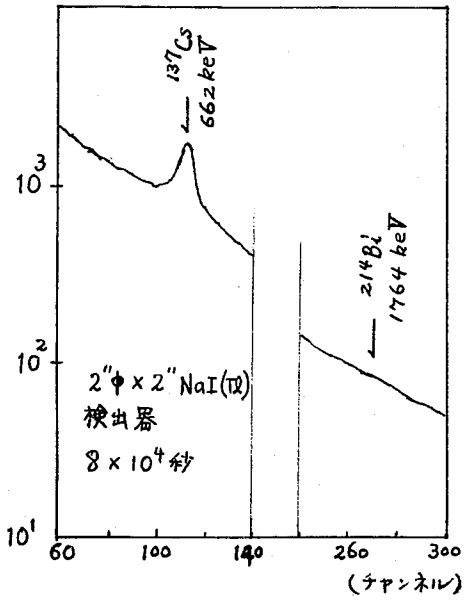
得られたガンマ線スペクトルの一例を第2図に示す。NaI(Tl)検出器を用いる時は、^{137}Csの662 keVのガンマ線ピークに対して、^{214}Biからの609 keVのガンマ線によるかぶりに注意しなければならない。このためには、1764 keVに存在する^{214}Biのガンマ線ピークを用いて補正を行うことにした。実際には、第2図に示すように補正をほとんど要しない試料が多かった。

ガンマ線スペクトルの解析結果の一部を第1表に示す。安永溶岩（1778）の表層では1.0×10^{-13} Ci/g以上の^{137}Csが認められ、さらに外観上は緻密に固結している溶岩内部にも、表層の10～20%に相当する量の^{137}Csが存在することが明らかとなった。一方、火山灰・土壌試料では、その多くについて表層において溶岩の約10倍程度の値が得られた。同一年代の噴出物でも露出していない深層では検出限界以下の値となる。

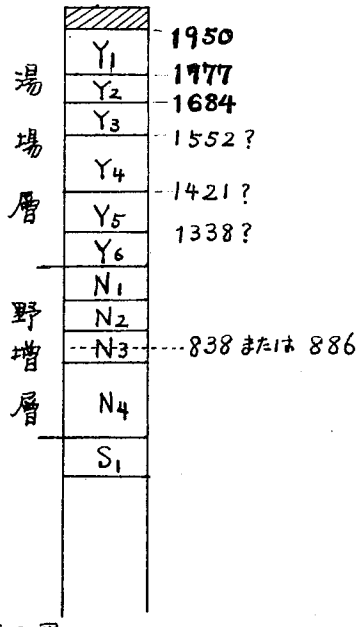


第1図　NaI検出器用試料容器

きむらかん・さとうじゅん・さとうかずお・ひらおよしみつ・さばないまりこ・さいとうゆうこ



第2図　伊豆大島火山灰堆積層
表層土壌のガンマ線スペクトル
（一部）



第3図
伊豆大島火山噴出物堆積層[4]
（一部）

第1表　伊豆大島火山噴出物試料中の ^{137}Cs

試料		^{137}Cs ($\times 10^{-13}$ Ci/g)
安永溶岩 1778	表層部分 0～5 cm	2.8 ± 0.3
	内部　5 cm以内	0.43 ± 0.08
	表層塊	0.69 ± 0.07
	(文献(2)中の値)	0.32 ± 0.05
	溶岩崖最上層	3.7 ± 0.21
土壌	安永溶岩を覆った土壌	53 ± 0.93
	火山灰堆積層表層土壌	9.4 ± 0.24
堆積層	露出したN4層	800 ± 70
	完全層序中のN4層	< 0.05

(1) H. Meier et al., Radiochim. Acta, 21, 110 (1974).
(2) J. Sato, K. Sato, N. Saito, Geochem. J., 11, 49 (1977).
(3) Y. Miyake, Y. Sugimura, IAEA-SM-199/22, 91 (1976).
(4) N. Isshiki, Ō-SHIMA VOLCANO, Geol. Survey Japan, p. 6.

2B07　各種海藻中のγ線放出核種の比較

（九大理・愛媛大工*・九電総研**）　○高島良正・百島則幸
堤　昭二・中山祐輔*・山下　博**・中島弘之**

環境放射能問題において、近年大型原子力施設が海岸に設置されるようになった現状からみて、海水や海産生物が重要な環境試料となっている。とくにわが国では海藻を多食するということ、また海藻は魚のように移動性がないということで、重要かつ有効な環境試料となる。また核種の水中濃度がきわめて小さく分析困難な場合でも、海藻がある種の放射性核種を濃縮する性質を利用し、海藻の分析から水の放射性核種のレベル推定も可能である。

そこで本研究室では、同一場所に生育する多種類の海藻を採取し、それぞれの海藻にフォールアウト核種がどの程度存在するか調べ、放射性汚染の指示物質としてどの海藻が適するか見出すことを目的とし、測定の容易なγ線放出核種の測定を行なった。

［実験］　試料は'76年6月29日に予備的調査のため採取し，'77年も6月29に採取を行なった。採取場所は福岡市郊外の志賀島国民休暇村付近の岩場で行ない、採取した試料は貝殻，小石，砂等を取り除き、ある程度水切りをしたのち重量を測定した。採取量は去年の予備的調査により、γ線測定のとき十分な灰が得られるような量とした。だいたい生重量で5kg～10kg程度であるが、ミルについては十分な量を採取することはできなかった。試料はその後水道水で十分水洗いを行ない、塩分およびまだ付着している砂、貝殻等を取り除き、イオン交換水で2度洗ったのち110℃で乾燥させた。灰化は電気炉を使用し、除々に温度を上げながら最高温度460℃で18～24時間灰化を行なった。なお灰化が不十分な部分はもう一度灰化を行なった。

採取した海藻は'76年はアナアオサ、ヨレモク等7種類であり、'77年は10種類であった。

γ線スペクトル測定はP.G.T.社製Ge(Li)半導体検出器（RG-11型，105 cm^3 φ52mm×46.5mm，^{60}Coの1.33 MeVに対してFWHM 2.1 keV）とTracor Northern社のTN-11・ミニコン付4096チャンネル波高分析器，およびOrtec社製Ge(Li)半導体検出器（8001-1521W型，80 cm^3，^{60}Coの1.33 MeVに対してFWHM 2.1 keV）とNuclar-Data社のND2400，1024チャンネル波高分析器を用いて行なった。通常の測定は200 mlタッパーに灰化試料を入れ60,000秒行なった。

［結果と考察］　予備的調査として、1976年6月に採取した試料につき測定した結果、含有放射性核種が海藻の種類によって著しく異なることがわかった。天然放射性核種である^{40}K，^{226}Raはすべての種類に検出されるがその濃度は海藻の種類によって異なる。フォールアウト核種はイシゲ中に最も多量にしかも多種類含まれ、それについでヨレモク，マクサなどの含有量が高く、アナアオサ，ミル等では放射性核種の含有量が最も低いことがわかった。しかしこの時の測定は、試料

の量がまちまちであったことや試料採取から測定までの時間が長すぎた（6ヶ月）ことなどのため測定誤差が大きく大体傾向を示したにすぎない。
そこで1977年6月採取した試料につき改めてγ線スペクトル解析を行なった。今回の測定は試料の前処理を早くし、かつ試料の量も十分とって行なったので一般に前回の試料よりも多種類のフォールアウトが検出定量された。ただ海藻試料は前年度のものと同一のものを採取することができなかったので、一部違った種類のものについて分析した。1977年の試料の種類，採取生重量，乾燥重量，灰化率，検出定量された核種名を下表に示す。

試料	生重量(kg)	乾燥重量(g)	灰化重量(g)	検出定量された核種
アナアオサ	8.0	585 (7.3%)	82.9 (1.04%)	^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{103}Ru, ^{137}Cs
ヨレモク	5.5	550 (10.0%)	80.1 (1.46%)	^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{103}Ru, ^{141}Ce ^{144}Ce
ヒジキ	10.0	630 (6.3%)	112.4 (1.12%)	^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{103}Ru
イロロ	7.25	1820 (25.1%)	291.5 (4.02%)	^{54}Mn, ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{103}Ru ^{137}Cs, ^{141}Ce
イシゲ	5.45	1390 (25.5%)	198.7 (3.65%)	^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{103}Ru, ^{137}Cs ^{141}Ce, ^{144}Ce
ヤシマタモク	5.25	440 (8.4%)	80.9 (1.54%)	^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{103}Ru, ^{141}Ce
ウミトラノオ	9.9	935 (9.4%)	103.9 (1.05%)	^{54}Mn, ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{141}Ce ^{103}Ru, ^{137}Cs

これによればやはり海藻の種類によって放射性核種濃度が著しく異なり、イシゲ，イロロ，ウミトラノオ等にフォールアウト核種が濃縮されている。ヨレモク，ヤシマタモクなどがこれに次ぎ，アナアオサ，ヒジキ等にはあまり濃縮されていないことがわかる。なお1976年の予備的測定でヒジキ試料につき、灰化試料をタッパーに入れて測定する方法と灰化試料をプレスして小体積にして測定する方法を試みたところ、プレス試料の場合測定のジオメトリーが著しく改善されγ線スペクトルのピーク高が～2倍程度になることがわかったので，1977年の試料については今後灰化試料を10t/cm²のプレス機でプレスしたものについて測定し，通常の試料形の場合の結果と比較する予定である。

たかしまよしまさ・ももしまのりゆき・つつみしょうじ・なかやまゆうすけ
やましたひろし・なかしまひろゆき

2B08

海水中における^{60}Coの化学種

放医研那珂湊支所　○平野茂樹、小柳　卓

緒言．海水に放射性コバルトが放出された場合、十分長い時間を経過すれば天然のコバルトと平衡になるであろう事は容易に想像されるが、放出直後の短時間では天然のものとはかなり異る挙動をとると考えられる。この放出直後の放射性コバルトがどの様な化学種で存在するであろうかと言う点について検討する事は放射性廃液に含れるコバルトの海水中における分布挙動を知る上で重要である。この問題を解くために海水をイオン強度＝0.67の種々の電解質の溶けた溶液を考え、その中でコバルトイオンが短時間でイオン会合平衡の状態にあるものとして溶存している陰イオンとの会合平衡について検討を加えた。放出直後のイオン会合平衡を追求する事に重点をおき本報では海水中の存在量の大きい陰イオンとの会合平衡、すなわちCo^{2+}イオンとSO_4^{2-}およびCl^-イオンについて会合定数を求めた。

実験．会合定数の測定にはイオン交換バッチ法を用いてイオン強度0.67に調製した溶液25mlと75°Cで乾燥した樹脂（Bio-rad AG 50W-X8，50～100 mesh．Na-型）1gを2時間振とうして常法により分配係数Kdを求めた。ここに用いられた溶液のSO_4^{2-}およびCl^-イオンの濃度を第1表に示す。これらの溶液は過塩素酸ナトリウムを加えイオン強度0.67に調整した後、4～13×10⁻⁷ mol/l になるようにCo^{2+}を加え^{60}Coを添加して試料溶液とした。試薬は過塩素酸ナトリウムを除きすべて特級品をそのまま使用した。過塩素酸ナトリウムは一級品を2回再結晶して用いた。pH調整には過塩素酸および炭酸ナトリウム溶液を用いて行った。

第1表．実験に用いたSO_4^{2-}，Cl^-イオン濃度

Na_2SO_4 mol/l	NaCl mol/l
0.010	0.10
0.020	0.20
0.040	0.30
0.060	0.40
0.080	0.50
0.100	0.60

結果と考察．イオン会合平衡定数β_nを求める際に各イオンの活量を用いるべきであるが、これらのイオンの種々の濃度およびpHにおいて活量係数を求める事は事実上困難であるのでイオン強度一定の下での各々の濃度を用いて計算を行った。

第2表　Co^{2+}とSO_4^{2-}のイオン会合平衡定数．

	pH	8.4	8.2	8.0	7.8	7.6	7.4	7.2
μ=0.67	β_1	12.6	13.3	13.0	12.1	11.9	11.3	11.9
	β_2	117	104	96	87	93	100	77
	β_3	0.68×10⁴	1.1×10⁴	1.1×10⁴	1.3×10⁴	1.1×10⁴	—	10⁴
μ=0.50	β_1	20.0	19.3	18.7	20.6	22.6	17.2	17.0
	β_2	126	157	217	147	120	163	188
	β_3	4.5×10⁴	4.9×10⁴	4.5×10⁴	—	5.2×10⁴	4.6×10⁴	—

Co^{2+}イオンとSO_4^{2-}イオンの会合平衡の場合には生成するイオン種は電荷が0または負であり樹脂に交換吸着されるコバルトのイオン種はCo^{2+}イオンのみである。従ってこの

場合にはSchubertの解析法をそのまま利用した。第2表に各pHにおける会合定数β_nを示した。また海水の塩分濃度が変化した場合に利用するためにイオン強度0.5におけるβ_nの値も実験で求めた。pHの変化による会合定数の変化はほとんど見られなかったが、イオン強度の変化に対しては明かにβ_1の値の差異が認められた。

Co^{2+}イオンとCl^-イオンとの会合平衡の場合には正の電荷を持つ種が二つ生成するためにFronaeusの方法により解析を行い、同時にSchubertの方法によって得た結果と比較した。第3表に二つの方法で得られたβ_nの値を示す。Fronaeusの解析法は溶液内に正電荷を有するイオン種が二つ以上存在する場合に特に有効な方法であるが、第3表に見られる様にβの値が小さいイオン会合を解析する際には配位子イオンの濃度変化に対する分配係数の変化量が小さいための実験誤差がβ_nの計算に大きく影響する。Schubertの方法をCo^{2+}-Cl^-会合平衡の解析に用いる場合には樹脂に吸着するイオン種はCo^{2+}イオンが大部分で$CoCl^+$の吸着は無視できると仮定して計算するのであるが、第3表に見られる様にβ_1の値はかなり良い一致を示している。従って会合平衡定数の小さい場合にはSchubertの近似解析法を用いる方がより良いと考えられる。

第3表　Co^{2+}とCl^-のイオン会合平衡定数

		pH 8.2	8.0	7.8	7.6	7.4	7.2
Fronaeus法	β_1	1.4	1.3	3.2	0.64	3.0	5.6
	β_2	0.88	0.64	2.4	—	2.2	5.1
	β_1	1.1	3.2	0.64	1.1	2.0	1.4
	β_2	—	1.6	—	—	1.6	—
	β_1	1.1	3.5	2.5	1.8	1.9	3.2
	β_2	0.35	2.4	1.4	0.71	0.72	1.8
Schubert法	β_1	0.92	1.01	1.01	0.97	0.93	0.88
	β_1	0.81	0.97	1.04	0.93	0.88	0.94
	β_1	0.78	0.99	0.96	0.85	0.74	0.76

以上の実験により得られた平衡定数を用いて各溶液におけるコバルトの化学種の割合を計算した。すなわち、イオン強度0.67の硫酸イオン溶液において、SO_4^{2-}イオンの濃度を0.03 mol/l（ほぼ海水中の濃度）とした場合、Co^{2+}、57%、$CoSO_4$、22%、$Co(SO_4)_2^{2-}$、5%、そして$Co(SO_4)_3^{4-}$、16%となり、塩素イオン溶液においてはCl^-イオンの濃度を0.546 mol/lとするとCo^{2+}、65%、$CoCl^+$が35%となった。

2B09　海水中における放射性核種と溶存有機物質との相互作用。コバルトとグリシンとの相互作用のろ紙電気泳動法による研究

（近畿大・理工）　○本田嘉秀・木村雄一郎

〔緒言〕海水中における放射性核種の化学形とその存在状態を明らかにすることは、海洋環境中における放射性核種の分布と生物濃縮にとっても基本的に重要なことである。放射性コバルトは動力炉冷却水中に存在する主要な中性子誘導放射性核種であり、また海産生物による濃縮係数が比較的高いことから注目されている。冷却水中の放射性コバルトは、主としてイオン形で放出され、海水中で比較的短時日の間は、なお単一なカチオンとして存在することが知られているが、一方溶存有機物質および吸着性粒子などの豊富な河口や沿岸水中では、非イオン形の各種の錯体として存在し易いことが報告されている。今回演者らは、コバルトと沿岸海水中に通常存在し、かつ存在量の比較的多いアミノ酸の1つであるグリシンとの相互作用を高電圧ろ紙電気泳動法によって検討した。

〔実験〕海水はLyman、Flemingの人工海水で、pHを8.1にし、使用前にミリポアフィルターHAでろ過した。ろ紙電気泳動装置は3室型を使用し、次の泳動条件で3個の試料を同時に泳動した。泳動条件：ろ紙片は東洋ろ紙No.51、2×40cmで、中央に試料約10μlを添加した。電解質溶液は0.1N $NaClO_4$で、pH6.3±0.1。泳動電圧は1200V、電圧勾配は40V/cm、電流は15～21mAで、泳動時間は20分とした。泳動槽には四塩化炭素を満たし、それに冷却管を浸して温度を10±2°Cとした。放射性コバルトのスポットはオートラジオグラムにより確認し、またその部分の放射能をオートウェルガンマ線測定器で定量した。安定コバルトのスポットは5%硫化ナトリウム溶液を噴霧して確認した。スポットの見かけの電気泳動度は次式により求めた。

$u' = \frac{S \cdot b}{t \cdot H}$ (mm・V⁻¹・h⁻¹・cm)。ここで、u'：見かけの電気泳動度、S：スポットの泳動距離(mm)、b：電極間距離(cm)、t：泳動時間(hr)、H：泳動電圧(V)。

〔結果〕人工海水中に^{57}Co(化学形$CoCl_2$、約500000cpm/ml)とグリシン(4.5×10^{-3}M)を加え、15±2°Cで連続通気(流量率約100ml/min)し、経時的に^{57}Coの電気泳動挙動を調べた(Fig.1)。

これによると、初め明らかに陽イオン(C-1、u'=4.82±0.95)を示した^{57}Coは時間とともに減少し、中性種が増加した。また3日目以後には陰イオン種(A-1、u'=1.73±0.01)が出現し、時間とともに増加する傾向が認められた。そこで、この様な電気泳動挙動の変化に対応して、コバルトの化学形を検討するため、安定コバルト($CoCl_2$)とグリシンのモル比を1:100とし、70°Cで1～3時間攪拌加温し、さらに室温

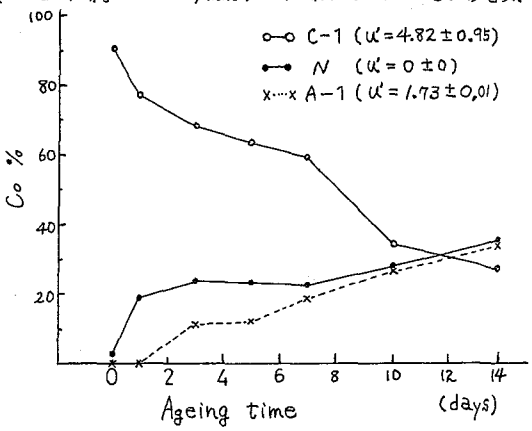


Fig.1 Relative amounts of Co ionic species in sea water after various ageing times

で2時間攪拌して、グリシナトコバルト錯体の生成を検討した（Fig.2）。

Fig.2の濃厚スポット部分（$\mu = 0.23 \pm 0.05$）を温水で溶出し乾固の後、岩塩板法により赤外スペクトル分析を行ない、グリシナトコバルト錯体の生成を確認するとともに70℃3時間、さらに室温2時間でほぼ定量的に錯体が生成されることが分った。

次にこの様なグリシナトコバルト錯体の生成に及ぼすグリシン濃度の影響を検討するため、安定コバルト濃度は一定（5mM）とし、グリシン濃度をそれぞれ50, 100, 500mMとして、70℃2時間、さらに室温2時間の反応で、グリシン濃度の増加とともにグリシナトコバルト錯体の生成量も増加することが示された。さらに化学形の確かなグリシナトコバルト錯体として合成したトリスグリシナトコバルト（Ⅲ）錯体について、海水中での安定性を調べた。それによると、トリスグリシナトコバルト（Ⅲ）錯体は単純な海水中では、極めて安定であり、約40日間のAgeing期間中、その泳動スポットは原点に残留し、他にコバルトのスポットは認められなかった。しかし、2枚貝（ムラサキインコ貝、平均体長3cm）の飼育水槽中においては、約30日間の飼育期間中、トリスグリシナトコバルト錯体の約70～80%が原点に残留したが、それぞれ泳動度の異なる2～3の陽イオン種および陰イオン種が少量（～11%）認められた。このことは、トリスグリシナトコバルト（Ⅲ）錯体が海産生物の代謝過程にともなって変化することを示唆しているものと思われる。

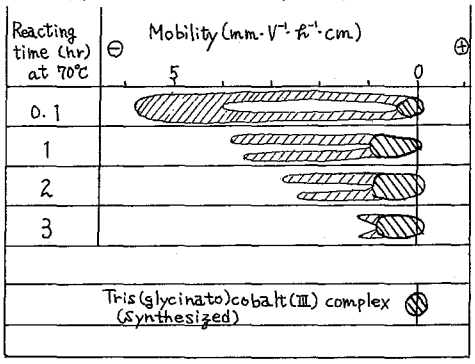


Fig.2 Paper electrophoretic pattern of Cobalt in sea water medium with glycine (5mM of cobalt and 500mM of glycine)

また一方、グリシンの存在しない海水中（15±2℃、連続通気）においては、コバルトイオンの泳動スポット（$\mu = 5.74 \pm 0.12$）は、ageingとともに拡散し、15日目以後には、泳動度のより小さい濃厚なスポットが出現した。コバルトの泳動スポットの拡散はコバルトイオンの加水分解によるものと思われるが、出現した濃厚スポット部分は、溶出後の赤外スペクトル分析から硫酸コバルトであることが確認された。

〔むすび〕 海水中におけるコバルトイオンはグリシンが存在する場合、グリシナトコバルト錯体が生成されることを赤外スペクトル分析によって確認し、またグリシン濃度の増加によってその生成量も増加した。一方グリシンの存在しない場合には、時間とともにコバルトイオンは加水分解されるが、また硫酸コバルトの生成されることが確認された。

2B10　花崗岩風化土壌におけるウラン系列核種およびアクチニウム系列核種の放射能非平衡について

大阪府立放射線中央研究所
恵　和子

I　はじめに　　自然放射性核種の土壌における含有量および存在状態を把握することは，地球化学的に，また，放射能汚染を監視する上に重要な事柄である。

奈良県室生村で採取された花崗岩風化土壌を10～20，20～42，42～60，60～100，100～150，150～200メッシュに，200メッシュ以上の細かい土壌をさらに74～20，20～5，5～1，1ミクロン以下に計10種の粒度範囲に分別し，これらの試料についてγ線スペクトルを測定して^{238}U，^{230}Th，^{226}Ra，^{210}Pbの含有量を定量し，^{230}Th，^{226}Ra，^{210}Pbの^{238}Uに対する放射能比はいずれの粒度範囲においても1以上であること，特に^{230}Th/^{238}Uの放射能比は3～5の高い値を示すこと，および，0.15mm以下の粒径範囲では上記4核種の濃度はいずれも粒径が小さいほど高いことを我々はすでに報告した。(J. G. R.)

今回は，粒度範囲別試料について化学分離を併用することによって^{234}U，^{235}U，^{227}Thの定量を行った。そして各粒度範囲別にウラン系列核種およびアクチニウム系列核種の非平衡について報告する。

II　測定法　　各粒度範囲別土壌8gを王水および硝酸で分解した後，酸上らの酢酸エチル抽出および陰イオン交換分離による方法(日化)にしたがってウランを分離し，平板型Ge(Li)検出器(16mmφ×5.13mm)を用いてγ線スペクトルを測定し，^{238}Uは娘核種の^{234}Thの63.3keV，^{234}Uは53.1keV，^{235}Uは185.7keVのγ線の光電ピークから測定した。(^{234}Thは10ヶ月後^{238}Uと放射平衡に達する。)^{235}Uは娘核種の^{231}Thの25.6keVの光電ピークからもおめた。^{227}Thはウランを陰イオン交換分離する際に分取されるトリウム成分のγ線スペクトルから50.0keVの光電ピークを用いて定量した。測定感度を向上させるために検出部をカドミウム2mm，真鍮1cm，鉛5cmで

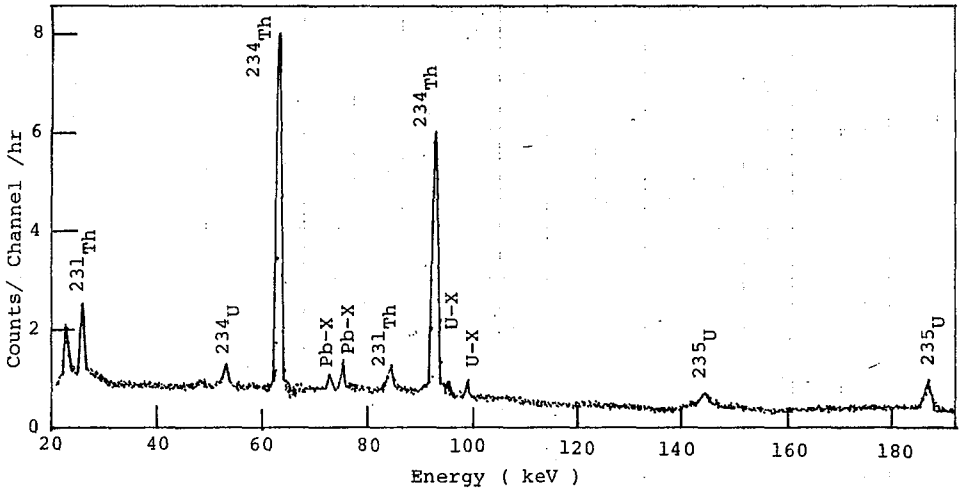


Fig. 1

しゃへいし，バック・グラウンド計数率を低減した．定量に際してはNBL(3-B)，JAERI-U3の標準試料を用いた．

Ⅲ　結果　　分離されたウランのγ線スペクトルをFig.1に，トリウム成分のγ線スペクトルをFig.2に示す。粒径範囲別試料の放射能比例を第1表に掲げる。^{234}Uの^{238}Uに対する放射能比が1以上であるのは，土壌のウランのうちかなりの割合が吸着されたウランであるためと考えられる。塩酸による浸出実験で土壌中のウランの約80%が浸出された事実と一

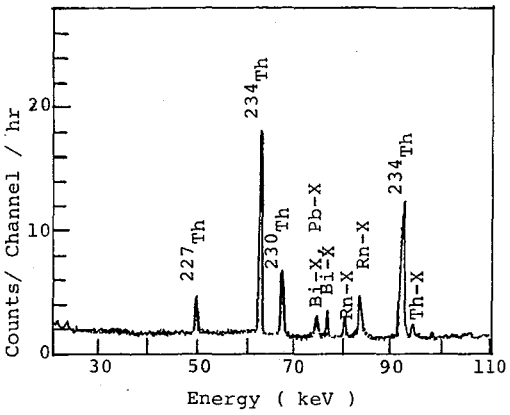


Fig. 2

第1表　放射能比

粒径範囲 (μm)	$^{234}U/^{238}U$	$^{230}Th/^{238}U$	$^{230}Th/^{234}U$	$^{226}Ra/^{238}U$	$^{226}Ra/^{230}Th$	$^{210}Pb/^{238}U$	$^{210}Pb/^{226}Ra$	$^{227}Th/^{235}U$	$^{235}U/^{238}U$	$^{227}Th/^{234}Th$	$^{228}Th/^{230}Th$
260～250	1.6	2.8	1.6	2.1	0.70	1.6	0.87	1.6	0.050	0.28	0.029
105～74	1.3	4.4	2.7	2.3	0.54	2.0	0.96	2.0	0.046	0.27	0.021
20～5	1.3	4.8	3.7	2.0	0.34	2.1	1.16	1.7	0.050	0.22	0.018

致していると考えられる．$^{230}Th/^{234}U$の放射能比は粒径が小さくなるにしたがって大きくなる傾向を示している．これはトリウムが沈澱し易く粒径が小さくなるにしたがって吸着面積が大きくなるためと考えられる。$^{226}Ra/^{230}Th$は1以下であり粒径が小さくなるにしたがって小さくなる傾向を示している．これは^{226}Raが溶出し易く粒径が小さいほど溶出面積が大きいためと考えられる．^{210}Pbは上記核種に比べて半減期が短いため^{226}Raとほぼ平衡にあると考えられる。

$^{227}Th/^{235}U$が1.5～2の値を示すのは^{231}Paが沈澱し易いことによると考えられる．^{227}Thは半減期が短くその親の^{227}Acの半減期も22.0年であるため^{227}Thは^{231}Paとほぼ放射平衡にあるであろう．^{231}Paは^{230}Thと同程度の半減期である。そこで$^{227}Th/^{235}U$と$^{230}Th/^{238}U$と比較すると粒径の大きい部分では似た値を示している。^{227}Thの含有量は顕著な粒度依存性を示さなかったことから^{231}Paは土壌表面に吸着されていないと推察される。^{235}Uの^{238}Uに対する存在比はほぼ誤差範囲内で天然ウランと一致した。

2B11　^{210}Pb法による堆積速度の測定

大阪府立放射線中央研究所
恵　和子

I　はじめに　　水底堆積物の表層部における堆積速度の決定にはKrishnaswamyらによって開発された^{210}Pb法が最近よく用いられている。^{210}Pbの含有量は，一般にβ放射能からもとめられるが，われわれはGäggelerらのように^{210}Pbの46.5 keVのγ線からもとめた。諏訪湖および大阪湾で採取された柱状試料を1～2.5 cmの間隔に切りとして平板型Ge(Li)検出器を用いてγ線スペクトルを測定し^{210}Pbの含有量をもとめた。また，堆積物の比表面積，Ca，Fe，Mn，Cu，Cr，Kの含有量も測定した。その結果^{210}Pbの含有量は堆積物の比表面積に影響されることがわかり，堆積物の比表面積が大きく変化する場合には直接^{210}Pb法を適用して堆積速度をもとめることは危険であり何らかの補正が必要であると考えられた。

II　測定法　　^{210}Pbの含有量：乾燥重量18 gの堆積物を3.8 cmφ×1.4 cmのプラスチック容器に詰めGe(Li)検出器(16 mmφ×512 mm)を用いてγ線スペクトルを測定し，^{210}Pbの46.5 keVの光電ピークから含有量をもとめた。

比表面積：乾燥重量2～6 gの試料について比表面積自動測定装置を用いて測定した。

原子吸光分析：Koideらの方法にしたがって，乾燥重量1 gの試料を先ず，400℃で1時間保った後，弗化水素酸，塩酸，硝酸，過塩素酸を用いて分解し，Ca，Fe，Mn，Cr，Cu，Kの原子吸光分析を行った。Caの分析に際しては寺島らの方法にしたがって干渉防止のためSrを加えた。

III　結果　　Fig. 1は堆積物の深度に対する^{210}Pbの含有量の変化を示している。但し^{210}Pbの含有量から^{226}Raの寄与をさし引いた値である。Fig. 1(A)が示すとおり諏訪湖において^{210}Pbの含有量は20 cm以深の所であきらかに増加している。一方，Fig. 1(B)の大阪湾については^{210}Pbの含有量は深度とともに減少し堆積速度は0.49 cm/yearともとめられる。

Fig. 2は堆積物の深度に対する比表面積の変化を示している。諏訪湖の比表面積は大きく変化し，20 cm以深で特に大きな増加

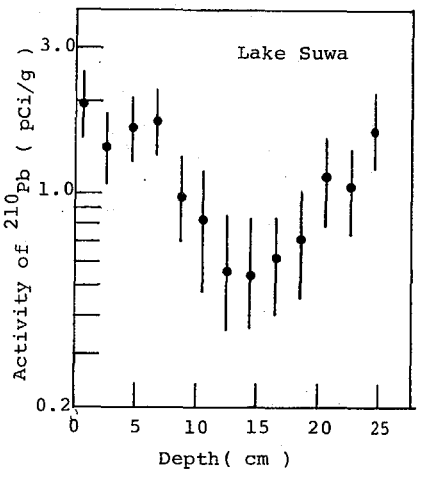


Fig. 1(A)

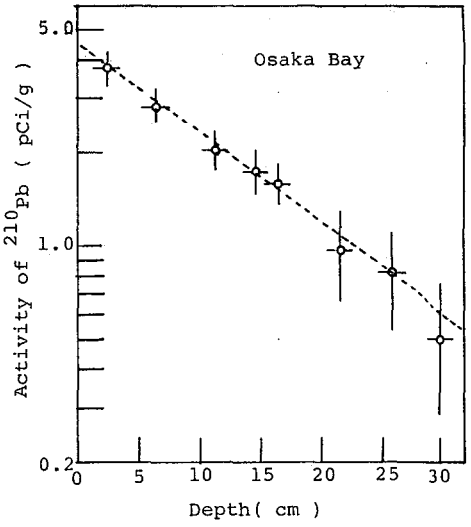


Fig. 1(B)

がみられる。一方，大阪湾の堆積物の比表面積については大きな変化がみられない。

Fig. 3 は堆積物の深度に対する Ca および Mn の含有量の変化を示している。諏訪湖においては Ca の含有量は深度 19 cm で極大を示し，比表面積の深度変化に対し逆の傾向がみられる。Mn は表層に近い酸化帯で濃縮されているようであり内部の還元帯では減少していると考えられる。20 cm 以深で再び Mn の濃縮があきらかに認められる。一方，大阪湾については Ca は変化が少なく，Mn は深度の増加につれて減少している。

^{137}Cs の含有量については，諏訪湖において深度が増加してもあきらかな減少は認められ

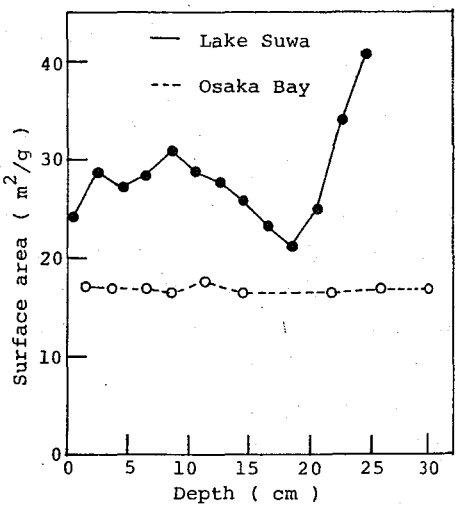


Fig. 2

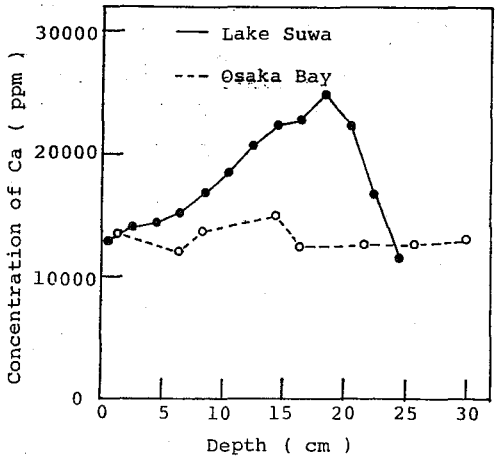


Fig. 3 (A)

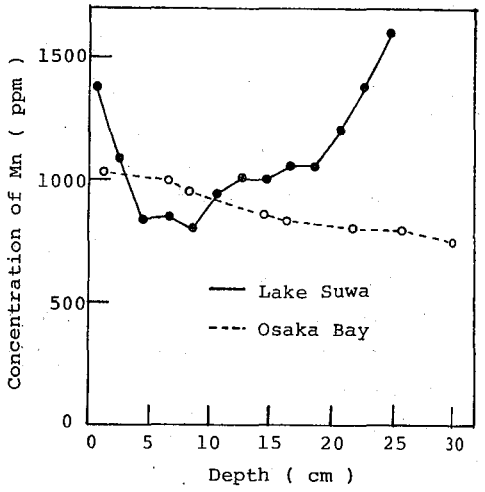


Fig. 3 (B)

なかったが，一方，大阪湾において 15 cm 以深で急激な減少が認められ，^{137}Cs の拡散にも比表面積の変化が影響していると考えられた。

以上の結果から ^{210}Pb 法や ^{137}Cs 法によって堆積速度を測定する際に堆積物の比表面積の変化が大きい場合は補正を要することがあきらかとなったと考えられる。

研究を進めて行く上に御指導，御鞭撻下さいました金沢大学の阪上正信先生にそして試料を提供して下さいました神戸大学の安川克己先生および名古屋大学の西村弥亜先生に厚く感謝致します。

2B12

インド洋東部表面海水のプルトニウム・セシウム-137含有量

(気象研究所)　猿橋勝子，°杉村行勇，金澤照子
(地球化学研究協会)　三宅泰雄

1963年の大気圏内外および水中の核実験停止までに，約0.4 MCi のプルトニウムが放出され，このうち0.3 MCi が他の放射性核種と共に大気圏に広くばらまかれた。

我々の研究室では，1958年以来，東京におけるプルトニウム降下量の研究を行ない，1975年末までの全降下量が1.8 mCi/km² となり，セシウム-137 (200 mCi/km²) に対する割合は 9×10^{-3} であることを明らかにした。

北太平洋西部海域における海水中のプルトニウムの研究は，1966年にはじめて我々の研究室で開始され，その後1968年から1973年にわたる継続した研究で，太平洋全域にわたる分布が明らかにされた。

その結果は，第1図に示すように，プルトニウム含量が，北太平洋表面水で2.2～9.4×10^{-4} pCi/l を示すが，南太平洋では1.3～3.4×10^{-4} pCi/l の低い値を示す。この分布の傾向は，ストロンチウム-90やセシウム-137の分布と同様であり，その理由として，これらの降下量が，北半球に多く南半球に少ないことから説明できる。

インド洋海水の測定例は今迄なかったが，1976年のインド洋東部海域航海（海洋研究所白鳳丸）の際，南緯44°までの表面海水を採取し，プルトニウムおよびセシウム-137の研究を行なった。セシウム-137はリンモリブデン酸アンモニウム吸着法，プルトニウムは水酸化マグネシウム共沈法によりそれぞれ船上で濃縮して研究室に持ち帰った。プルトニウムの定量はα-波高分析法，セシウム-137の定量はγ-波高分析法によった。プルトニウムの分布を第1図に，またセシウム-137の分布を第2図に示した。東京における放射性降下物中の $^{239+240}Pu/^{137}Cs$ 比は平均 9×10^{-3} であるが，海水中では，太平洋で9～28×10^{-4}，インド洋で3～14×10^{-4} と放射性降下物にくらべ一桁低い値を示し，海水中で，プルトニウムがセシウムにくらべて早く除去されることを示している。

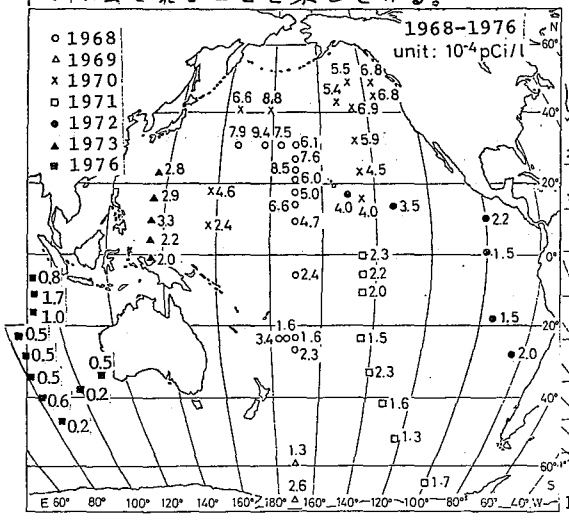


Fig. 1. Pu-239+240 content in the Pacific.

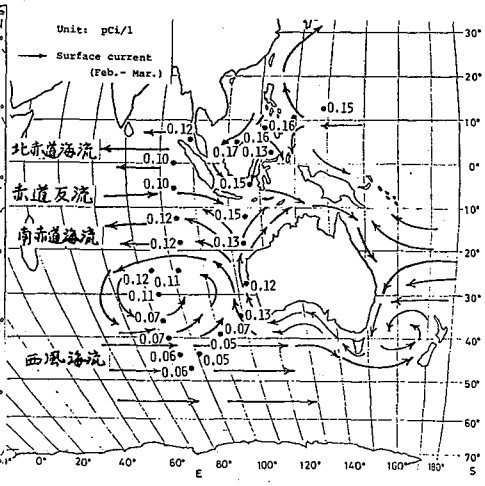


Fig. 2. Cs-137 content in Indian Ocean.

2B13　低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターによるラドンの測定法

（九大理）　高島良正、○百島則幸，有定裕雅

［目的］　ラドンはある種の有機溶媒に非常によく溶解する性質を利用して、液体シンチレーションカウンター（ＬＳＣ）による積分計数法で定量されている。
この場合、有機溶媒としてトルエンが利用されているが、すぐれたシンチレーター溶媒であるP-キシレンについては報告がないようである。そこでまづ初めにP-キシレンによるラドン定量の可能性とその基礎的事項について検討した。
また、気体中のラドン定量のため直接気体をトルエン，P-キシレンにバブルさせる方法についても検討した。
［実験－１］　使用した低バックグラウンド液体シンチレーションカウンターは、Aloka ＬＳＣ－ＬＢ１である。　ラドンの標準試料が入手できなかったのでウラニナイトを処理したウラン溶液をラドン源として利用した。
P-キシレンによるラドン定量の基礎的事項の検討の際には、それぞれ一定量のウラン溶液とP-キシレンを分液ロートで十分振とう後ガラスバイアルに20mℓ取りPPO, POPOP加え一晩放置後積分計数法で測定した。　P-キシレンは特級試薬及びイーストマンコダック社のＬＳＣ用P-キシレンを、又、トルエンは同仁薬化学のＬＳＣ用トルエンを用いた。
検討した基礎的事項は　(i)加えるＰＰＯ量を変えたときのラドン計数率の変化。(ii)抽出するウラン溶液量とラドン計数率の関係。　(iii)測定Gainを変化させたときの積分曲線の様子。　(iv)クエンチャーを加えた場合の計数率の変化。
［結果－１］　ＰＰＯ量と計数率の関係を図１に示す。　この場合ＰＯＰＯＰ量はすべて250 mg/ℓとした。　抽出に用いたウラン溶液量と計数率の関係は図２に示す。　Gainを変化させた場合、およびクエンチャーを加えた場合は図３、図４に示している。　クエンチャーとしてはメタノールを使用し、クエンチャー（メタノール）を１mℓ加えた試料のGainを変化させたときの積分曲線を図５に示す。

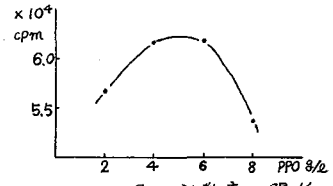


図１．PPO量と計数率の関係

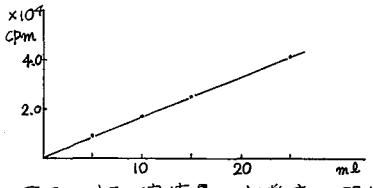


図２．ウラン溶液量と計数率の関係

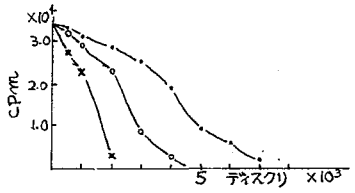


図３．積分計数曲線

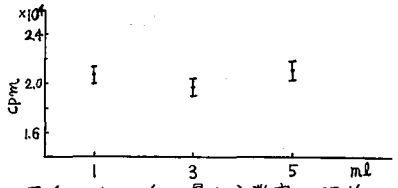


図４．クエンチャー量と計数率の関係

たかしまよしまさ・ももしまのりゆき・ありさだひろまさ

［実験－２］　九大の附属九重地熱資源開発研究所の蒸気井戸より捕集した気体をトルエン、P-キシレンにバブルさせラドンの定量を試みた。　バブリング装置の概略を図６に示す。

Coなるラドン濃度の気体が単位体積ずつ、１段目、２段目のトラップに入り溶媒と平衡に達した後出ていくとすれば、n ml の気体がバブルしたときは１段目、２段目の溶媒中のラドン濃度 $C_{T,1}$, $C_{T,2}$ とCoの関係は次の様になる。

$$C_{T,1} = KC_0\left\{1-\left(\frac{KV}{KV+1}\right)^n\right\} \cdots\cdots ①$$

$$C_{T,2} = KC_0\left\{1-\left(\frac{KV}{KV+1}\right)^n\left(\frac{KV+1+n}{KV+1}\right)\right\} \cdots\cdots ②$$

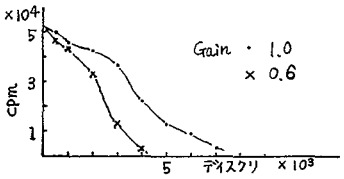


図5.　クエンチャーを含む積分計数曲線

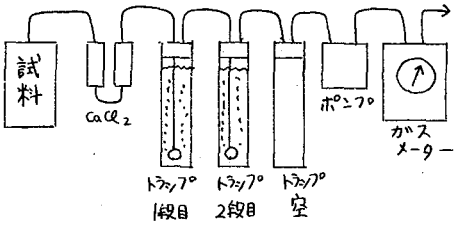


図６．バブリング装置

Kは分配係数，Vは使用した溶媒の体積（ml）で，１段目，２段目とも同体積とする。　なお、１段目，２段目のトラップ上部の空間は考慮していない。

［結果－２］　バブリングの条件および、積分計数法で得られた値を①，②式に代入して求めたラドン濃度を表１に示す。　ラドンの放射能は採取した時間に補正したものである。　溶媒の体積は各々 100 ml である。

表１．　バブリングの条件と得られたラドン濃度

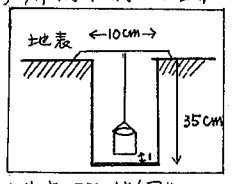
溶媒	吸収量 (ml)	流速 (ml/min)	採取２日後に測定		採取８日後に測定	
			１段目 10^{-10} Ci/l	２段目 10^{-10} Ci/l	１段目 10^{-10} Ci/l	２段目 10^{-10} Ci/l
Toluene	2996	230	3.83 ± 0.15	3.45 ± 0.10	3.74 ± 0.17	3.84 ± 0.17
Toluene	5010	229	1.86 ± 0.05	1.81 ± 0.05	1.84 ± 0.09	1.80 ± 0.09
p-Xylene	3001	179	2.86 ± 0.08	2.83 ± 0.09	2.68 ± 0.13	2.72 ± 0.14

［考察］　図１よりP-キシレンによるラドン定量の際のＰＰＯ量は４～６g/l が適当だと思われ、以下実験はすべてPPO 4g/l で行なった。　又図２より明らかにラドン濃度と計数率は比例しており、図３，５よりクエンチャーの有無にかかわらず、異なったGainで測定しても積分曲線は０レベルでほぼ一点に集まっている。　図４よりクエンチャー量が変化しても一定の積分値を与えることがわかる。　以上のことよりラドン定量に関してトルエン同様P-キシレンも十分利用可能なことがわかった。　同一の試料水に関してトルエンとP-キシレンで抽出し測定したところ同じ値を得た。　気体中のラドンをバブリングさせ捕集し測定した場合、表２より１段目，２段目とも誤差範囲でほぼ同じ値を示し、測定日が異なっても採取時間に補正した値は一致している。　しかし吸収量と得られたラドン濃度はオーダーは同じであるが値は一致していない。　この原因については現在検討中である。　以上はすべて20 ml バイアルを使用したが、100 ml バイアルを使用した場合の利点と検出限界についても報告する予定である。

2B14　土中放射能のオープンバイアル－液体シンチレーションカウンターによる測定法

（都立大理）○城内公子　村上悠紀雄

［背景］オープンバイアル法とは、液体シンチレーションカウンター（以下LSC）用バイアルに液体シンチレーター（以下LS）を入れてキャップをはずし、大気中に放置して、そのラドンを自然に溶解せしめてLSCにて測定する方法である。すでにLSCを用いて水中、大気中に存在しているラドンを抽出、定量して来た（たとえば当研究室関係の野口，村上：第17回日本化学会年会要旨集2E07（1964），大橋，野口，村上：原子力誌 7，105（1965），本間，村上：J. Radioanal. Chem. 36，173（1977），城内，村上，温泉科学 21，23（1976），城内，村上：温泉科学 28，38（1977）；その他野口：Radioisotope 13 362（1964），ibid 24 745（1975））。これはラドンがトルエンに極めてよくとけること（例えば20°Cで空気/水，空気/トルエンの分配係数は0.263，11.83である。）にもとづいている。LSを満たした測定バイアルのキャップをはずして大気中に放置するだけでラドンの溶解することを認めたので、この方法の基礎的条件の研究や、断層探査、温泉探査、ウラン探査などに用いうる可能性について検討した結果について述べる。



土中オープンバイアル

［実験方法］PPO 4g，POPOPO.1gを1ℓトルエンに溶かしたLSの一定容（21mℓ）を測定用バイアルにとり，キャップをはずし、新たに掘った穴の中央に吊り下げる。地表面をポリエチシート、新聞紙などで被いをし、風でとばないよう、又雨水の入らないように土を少し周辺にかける。同時に留点温度計（又は最高最低温度計）を入れておく。一定時間放置した後、取出し、直ちにキャップをし、土中の温度を読み、これをLSCを用いて絶対測定法によってラドンの濃度を測定する。必要な補正をしてラドン濃度を算出する。

［結果］イ）まず、自然放射能としてどの位あるかを知るために都立大、自宅の庭の一隅に穴を掘り、5日毎に測定を続けている。（表1）　ロ）ウラン鉱石、岩石より放出されるラドンの測定：　粉末にした試料を密閉容器中におき、オープンバイアルをおいて一定時間後にこれを取り出し測定する。ラドンの生長曲線が判然とみとめられた。

ハ）ウラン鉱床地帯に於ける測定例：岐阜県東濃地区、滋賀県田ノ上地区において試みた。これらの地区は露頭がみとめられ、放射能探査の終っている地帯であるからエンタマップはよい一致を示した。　ニ）断層探査、温泉探査におけるその他の測定例：九州大岳地区、岐阜県東濃地区においておこない、断層において他地点より明らかに高い測定値を得た。

表1　実験孔NO.5（枝旌）ラドン量の変化（5日露出，$\times 10^{-12}$ C/d）

2月	3月					4月			
3.0	2.6	4.1	4.5	水没		4.3	4.6	4.1	3.7
5月						6月			
3.4	3.3	水没	2.7	2.4		2.7	3.6	2.3	3.1
7月				8月					
4.1	1.1	1.6	1.3	1.7		2.7	2.5		

表2　実験孔NO.5の孔中温度とトルエン蒸発量

	最高－最低温度差		蒸発量 ml/day	実験期間平均気温
3月	(9.5 － 6.0°C)	(3.5°C)	0.44	9.3°C
4月	18.6 － 11.0	7.6	0.64	15.1
5月	19.5 － 13.1	6.4	0.76	18.7
6月	20.4 － 18.2	2.2	0.81	20.9
7月	24.1 － 21.5	2.6	1.18	25.8
8月	25.3 － 23.3	2.0	1.28	

［考察］オープンバイアルの捕集した放射能の崩壊を追ってみると^{222}Rnの崩壊曲線に合っており、ウラン鉱石を粉末にした直後からオープンバイアルを入れかえて測定してみると

放射平衡が成立するビルドアップ曲線が得られた。したがって ^{222}Rn を含む大気がオープンバイアルにてトルエンと接触して溶解したものと考えている。この溶解が輸送なのか、拡散によるものなのかについてはまだ結論を得ていない。この両者が同時に起っているのかもしれない。

穴の中にセットしたオープンバイアルの場合は土壌中でろ過されたラドンが平均寿命5.50日でキャリヤーフリーで崩壊生成物を伴なわない状態ででてくる。土中大気中で 1×10^{-12} Ci/l の濃度の場合にその量は 0.66×10^{-18} l Rn/l であり、土壌中の大気のごく少量成分にすぎないかでてくる。土壌中をどの位透過するかについては色々の研究があるが、最近では200m以上は透過可能と云われている。

表3 ウラン鉱床地帯の実験例

地域	実験孔	容積	露出時間	計数率
大洞地区	A-2	3.61 l	23.25 h	15,309 cpm
	A-5	3.33	23.58	1,824
	G-5	4.78	22.80	23,062
	C-6	3.76	22.63	1,062 (最低)
	E-5	3.42	22.77	240,474 (最高)
	事務所	9.83	26.28	449
田ノ上地区(10m間隔)	E-1	2.51	25.33	8,561
	E-2	2.60	25.0	3,682
	E-3	2.12	24.92	12,950 (最高)
	E-4	3.52	24.75	450
	E-5	2.38	24.50	113
	D-3	1.57	23.75	7 (最低)

この透過、移動の原因になるものとしては イ)地熱勾配にそって低圧部へ、ロ)地球の tidal pumping effect によりスペース、空隙などが開閉する為、ハ)地震によるストレスで空隙圧が変化、ニ)気圧変化の及ぼす保温効果、ホ)土中から一層濃度の高いガス(O, N_2, CO_2, Ar その他)の拡散圧による。ヘ)水の上昇ベクトルにそって上昇、ト)土壌中空気の温度差にもとづくことなどが考えられるが、まだ定説はない。その移動速度は $4\sim6\times10^{-3}$ cm/sec したがって1日約3～5mとなり、キャリヤーフリーで平均寿命を考えると相当な距離を移動することが出来ると推定される。

表4 大気中ラドンの測定例

測定場所	露出時間	ラドン
温研庭石	13 h	3.6×10^{-12} Ci/day
浴場	8	41.5
湯口	8	45.9
排気口	8	16.7
脱衣場	8	3.8
熱気室源泉上	8	211.7
飲泉場上	8	42.7
大岳発電所建屋	19.3	5.3
八丁原発電所百葉箱	44.6	1.9

東京における庭のデータはまさに環境の放射能であり、計数率からみると 10^{-12} Ci/day の測定が出来る。これはトなどについてのバーレン地帯のバックグランドとみてよい。ウラン鉱床地帯での測定の結果を表3に示した。またこの方法で大気のラドンを捕促した結果の一例を表に示した。三朝温泉では8～13時間の露出でこのような結果を得た。二つの地熱発電所の例では桁違いに低いことがわかった。

また穴を掘ってからの経過時間の濃度に及ぼす影響については現在検討中であるが、秩父などで5日の露出で測定を継続しているデータからみると、たえずラドンは土中からある割合で補給されている印象を持っている。

断層地帯では、古くからラドンの多いことが知られているが、2例のデータではあるが、やはりその附近は異常に高いラドンの値を示した。

水はラエンチングを起こすので混入を避けねばならない。穴の中で測定している場合、雨水のほかには水蒸気の露出が大きな原因であるが、表2の如き温度差があるが、表面から20cm以下では水のラエンチングにはあっていない。またトルエンの蒸発は孔中ではそれほどでないが大気中でおこなうときには相当量あり、露出時間との関係で注意がいる。その蒸発量は補充してから測定する必要がある。

2B15　ラドン液体シンチ測定を利用したRa-226のルーチン分析への応用

（日本分析センター）○上杉正樹　佐藤兼章　野口正安

（目的）　Ra-226の定量法は多数報告されているが、化学分離法が煩雑で測定容の汚染の問題もあるなどルーチン分析に適した方法ではない。我々はルーチン分析に適した分析方法を検討し成果を得たので報告する。

（原理・方法）　Ra-226の測定法はRa-226の放射能を直接測定する方法とRn-222を測定する方法とがある。前者は試料の調製や化学分離に高度の技術を要す欠点があり、後者は化学操作が簡単で他元素の混入が少ない。本法はRn-222をトルエンを溶媒とした液体シンチレータに抽出しRn-222とその娘核種の放射能を測定した[1]。この方法の特長は次の通りである。計数効率は約500%(Ra-226換算)、測定における検出容内部の汚染は無い。また、多くの液体シンチレーション測定装置は自動試料交換装置が付属しており昼夜連続測定が可能でルーチン分析業務の条件によく適合する。対象試料は水試料5ℓ、土試料5gとした。化学収率は担体として添加したバリウムの回収率より求めた。分析操作を図-Iに示す。

（結果・考察）　水試料からのRaの濃縮法は操作が簡単な硫酸バリウム共沈法を用いた。土試料の分解はフッ化水素酸とアルカリ融解の方法を検討した。

○フッ化水素酸分解法　HF-HNO_3で分解を8~9時間行なったが不溶残渣が残った。不溶残渣を蛍光X線測定器により調べた結果バリウムが多量含まれていた。このことでバリウムがカルシウム等と共にフッ化物や土壌の硫酸イオンと結びついて不溶性塩を形成し化学収率低下の原因となることが判った。

○アルカリ融解法　2種類の試料に対し融剤の種類を変えて融解を行なった結果を表-Iに示す。融剤間に差異は認められなかったが、硫酸塩の添加により著しい回収率の低下がみられた。試料AとBの化学収率の差は試料中の硫酸成分が影響していると思われるが、フッ酸分解に比べ影響が少ないのでNa_2O_2-Na_2CO_3融解法を用いることにした。

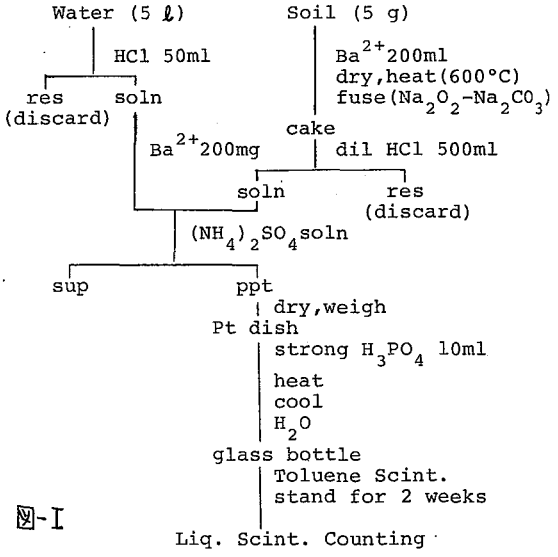


図-I

表-I　　Na_2O_2 融解における $BaSO_4$ の化学収率

Sample	A（陸土）			B（海底土）	
Decomposition	Na_2O_2-NaOH	Na_2O_2-Na_2CO_3	Na_2O_2-NaOH-$(NH_4)_2SO_4$	Na_2O_2-NaOH	Na_2O_2-Na_2CO_3
Yield (%)	98.8	98.8	11.3	71.7	79.5

試料中のカルシウムは化学収率に正の誤差を与えるので、その影響を調べるため硫酸バリウムの沈殿に混入するカルシウムを原子吸光法により測定した。結果を表-IIに示す。

表-II　　回収した $BaSO_4$ 中の $CaSO_4$ の含有量

added Ca^{2+} (mg)	0	4	10	20	50	100	200	400	2000
Yeild (%)	95	100	100	100	101	104	109	109	106
$CaSO_4$ (%)	0	0.9	1.6	1.9	3.0	5.3	8.1	8.7	7.2
$BaSO_4$ (%)	95	99	99	98	98	99	100	100	98

（備考）1ℓの水に Ba^{2+} 200mgを添加

沈殿として秤量された $BaSO_4$ 中への $CaSO_4$ の混入は防げない。しかし、正味の $BaSO_4$ の量はほぼ100%を示し沈殿を洗浄することにより収率の正の誤差を10%内にすることが出来た。

$BaSO_4$ の分解は強リン酸を用いた。この方法によると化学収率100%で350mgの硫酸バリウムを約10分で溶液とすることができた。

ラドンの液体シンチレータへの抽出は水相と有機相を振り混ぜずに抽出すると抽出率は70%で、振り混ぜると100%の抽出率が得られた。しかし、トルエンシンチレータ中に溶解しているラドンは希ガスであるため拡散しやすくバイアルへ移す時は出来るだけ静かにかつ迅速に移さねばならない。そこで、この操作を簡単にするため図-IIに示す容器を考案した。そして、気・水・有機相間の平衡を一定とするため超音波振とうを行なった。有機相への抽出率は80%であったが、この方法を用いると一定の抽出率が得られ充分ルーチン分析の手法として活用できる。

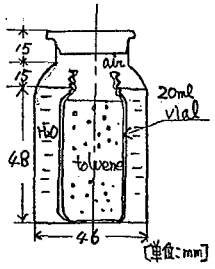


図-II

本法による検出限界は、3σ、測定時間100分で0.2pCiであり、RaC-RaC′のα-βコインシデンス測定法を用いれば0.07pCiまで下げられた。なお、化学分離に要した正味の作業時間は10試料あたり水試料で10時間、土試料で15時間であった。

(1) 野口・脇田：応用物理 **45**, 453 (1976)

3B01　酸化還元不足当量法を用いるアンチモンの同位体希釈分析(その5)
— $KBrO_3$を用いる不足当量法と放射滴定との比較

(静大理・教育)神原富尚・鈴木譲亮・吉岡潤江・○渡辺吉男

[1]: $KMnO_4$[1], $K_2Cr_2O_7$[2]を酸化剤として用いた場合の、酸化還元不足当量法を用いる同位体希釈分析(IDA)法による金属亜鉛中の微量アンチモンの定量結果が、ここ1,2年の間に報告された。ひきつづき，酸化剤として$KBrO_3$[3]を用いる場合の酸化還元放射滴定法，及び酸化還元不足当量法を用いるIDA法によるアンチモンの定量を検討した。　この結果にもとづいて、金属(亜鉛，スズ)中の微量Sbの定量を試みたが、金属亜鉛中の微量Sbの酸化還元不足当量法を用いるIDA法(担体量変化法を適用)による定量結果は、他のいろいろな方法によって得られた値とよく一致した。

[2]: (i) Sb Tracer は、^{125}Sb (Processed Unit，塩化物のHCl溶液) を用い、これをConc. HCl溶液中で煮沸還元し、$^{125}Sb(III)$として用いた。Sb carrierは、99.99%のSb_2O_3を溶かして用い、$KBrO_3$など他の試薬はすべて特級品を用いた。

(ii) 亜鉛試料は試薬一級の亜鉛粉末を、スズ試料は化学用最純のスズ粉末を、それぞれ分析試料とした。それらの前処理過程は、Table Iに示す通りである。

(iii) 計数は、シンチレーションカウンター(NaI(Tl)，井戸型)により行った。

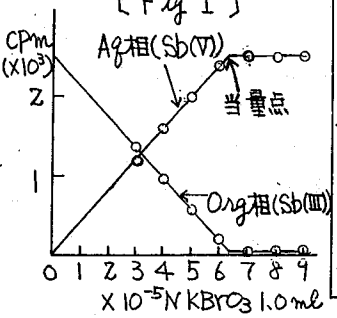
(iv) Sb(III)とSb(V)との分離には、0.8～1.0N のHCl溶液から BPHA [Table I] ($CHCl_3$ soln.)による抽出分離法[4]を用いた。水相にSb(V)が残り、有機相にSb(III)が抽出され、両者は定量的に分離される。

Zn粉末，(Sn粉末)
↓6N HCl，(Conc. HCl)
↓H_2O_2
evap.(H_2O_2分解)
↓dil. HCl
2～3N HCl
↓ SO_2 gas
reflux. 60 min
↓
evap.(SO_2分解)
↓ 6N HCl
Zn(Sn) in 6N HCl

[3] 放射滴定法によるアンチモンの定量

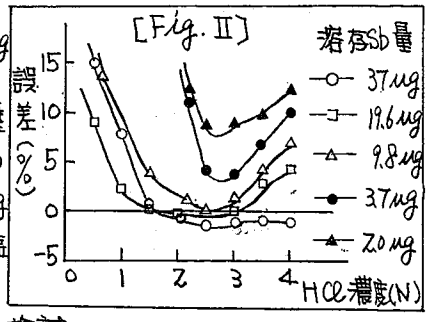
(i) 原理：一定量のSb(III)を溶存させた*Sb(III)($^{125}Sb(III)$でラベルした)HCl溶液を、各数本のスリ合せ付褐色試験管に入れ、連続的に$KBrO_3$の濃度を変化させ各試験管に加えると、添加した$KBrO_3$に当量のSb(V)ができる。この溶液をBPHAで抽出分離し、両相を計数するとFig Iのようになる。溶存しているSb(III)量に対して、過剰量の$KBrO_3$では計数は一定になる。当量点が、Sb量に対応する。

[Fig I]



(ii) 基礎検討とその結果：37μg，20μg，10μg，4μg，2μgのSb(III)量を溶存させた*Sb(III)溶液において、それらのHCl濃度を変えて放射滴定を行い、定量に最適な酸化時間及びHCl濃度を検討した。その結果を、Fig II，Table IIに示す。溶存Sb量が4μg以下になると、定量的に酸化するために良好な塩酸濃度でも、誤差が大になることがわかった。

[Fig. II]



(iii) スズ，及び亜鉛共存下における放射滴定法の検討

かんばらとみひさ，すずきじゅんすけ，よしおかひろえ，わたなべよしお

Sn(IV)(特級$SnCl_2$溶解,酸化処理，As(III) free)及びZn(ZnO溶解処理）50mgを共存させ，同様の放射滴定を行った。その結果，TableIIで示すような酸化時間，HCl濃度で$KBrO_3$による酸化が十分に行われることがわかった。現在，以上検討した酸化条件で、金属亜鉛，金属スズ中のアンチモンの定量を、$KBrO_3$酸化による放射滴定法でひきつづき試みている。

添加Sb量(約3~4ml溶液)	酸化時間	良好な塩酸濃度(N)	定量値
37μg	数分	1.5~4.0	36.8μg~37.5μg
19.6μg	数分	1.5~3.0	19.6μg~19.7μg
9.8μg	数分	2.0~3.0	9.8μg~10.2μg
9.8μg+Sn(IV)	10分	1.0~1.5	10.1μg
3.7μg	30分	2.5~3.0	3.9μg
2.0μg	90分	2.5~3.0	2.1μg
2.0μg+Zn	90分(35℃)	2.5~3.0	2.1μg

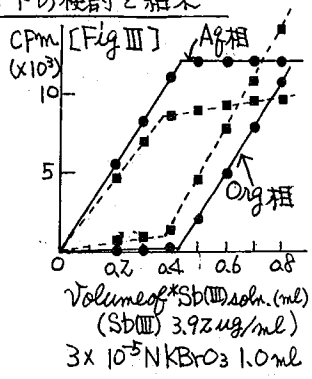
[Table II]

[4] 酸化還元不足当量法を用いる同位体希釈分析法による金属亜鉛中の微量アンチモンの定量

(i) $KBrO_3$によるSb(III)の不足当量法の基礎的および亜鉛共存下の検討と結果

○放射滴定法で求めた酸化条件（HCl濃度2.7N，酸化時間90min）で、*Sb(III)のHCl溶液に3×10^{-5}N$KBrO_3$ 1.0mlを添加し、Sb(III)がSb(V)に不足一定量酸化が行われるか否かを検討した。結果，Fig IIIの実線で示す良好な結果を得た。

○亜鉛(ZnO処理)50mgを共存させて同様な操作を行ったところ、酸化が妨害されFig IIIの点線で示すような結果が得られた。恒温槽(35℃)中で90min.酸化時間おくことにより、実線と同じ良好な結果を得た。



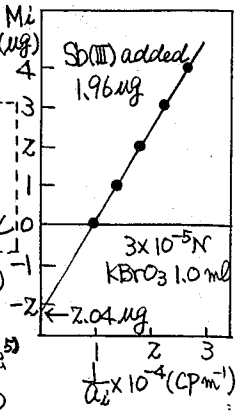
(ii) 亜鉛共存下における既知量Sbの不足当量法を用いる同位体希釈分析法による定量（担体量変化法を適用）

既知量Sb(III)(x)を含むHCl溶液にSb(III)の種々の量の担体量(M_i)を加え、不足一定量の$KBrO_3$によりSb(III)を一定量酸化した後、水相のSb(V)(m)の放射能(a_i)を求めれば、両者の比放射能は等しいので、右式が成立つ。よって、担体量M_iを変化させ、その時の$1/a_i$を横軸にプロットし縦軸の切片よりSb量を求めることができる。50mgの亜鉛を共存させ、上記の担体量変化法で既知量2μgのSb(III)の定量を試みた結果、5%以内の誤差範囲で一致した値を得た。

$$\frac{A}{x+M_i}=\frac{a_i}{m}$$

$$\Downarrow$$

$$M_i=\frac{1}{a_i}(A\cdot m)-x$$



(iii) 亜鉛試料の分析：亜鉛試料の10N HCl溶液からベンゼン抽出[5]によりAs(III)を除き、担体量変化法によりSbの定量を行った。その結果、19.7±0.8ppmという値を得た。この値は、他のいろいろな方法によって得られた値とよく一致した。これより、亜鉛中の微量Sbの定量法として、$KBrO_3$不足当量酸化を用いるIDA法(担体量変化法を適用）は、有用であると思われる。

参考文献：1)日化，第34回春季年会予稿集I，P401 (1976)

2)第20回放射化学討論会予稿集，P152 (1976)

3)石橋雅義著，基礎容量分析法中巻，P377 富山房編 (昭和22年)

4)第19回放射化学討論会予稿集，P58 (1975)、5)分析化学，9，574 (1960)

3B02　　放射性アンチモンの溶存状態とその反応（その5）
—塩酸溶液中での溶存酸素および硫酸添加の影響

（静岡大理）神原富尚・長谷川圀彦・吉岡瑞江・○田部井健

[I]緒言：塩酸溶液中の放射性アンチモン（$^{*}Sb$-^{124}Sb, ^{125}Sb）の原子価状態は、$^{*}Sb(III) \underset{(B)}{\overset{(A)}{\rightleftharpoons}} {}^{*}Sb(V)$ のように、(A)自己放射線（β, γ）と光による酸化反応と、(B)塩酸溶液中のCl^{-}_{aq}による還元反応とが競合していることがわかっている[1]。

無担体放射性アンチモン（$^{125}Sb(III)$）の塩酸溶液における安定性の問題は、放射能利用分析などの化学的トレーサー利用にとって重要である。前報[2]では、低塩酸濃度溶液中の$^{125}Sb(III)$の安定性について、1MHCl以下の塩酸濃度の影響，放射能濃度の影響，光の影響を検討した結果を報告したが、ここでは、引き続き残された問題について検討した。すなわち、次の問題を検討した。

(i) 塩酸溶液中の$^{125}Sb(III)$の安定性に対する溶存酸素の影響

(ii) $HCl-H_2SO_4$系での$^{125}Sb(III)$の安定性について、(a)HClとH_2SO_4との混合体積比を変化させた時の影響．(b)貯蔵法（無着色びん，褐色びん）の影響

を検討した結果、これら溶液中の無担体$^{125}Sb(III)$の安定性について有意義な知見を得たので報告する。

[II]実験：用いた^{125}Sb（塩化物のHCl溶液）は、processed unitのものである。その放射能濃度の決定は、Ge(Li)検出器（4000channelPHAに連結）を用いて日本アイソトープ協会から求めた^{125}Sb標準試料との比較計数により行った。この^{125}Sb原試料を濃塩酸溶液中で煮沸還元して$^{125}Sb(III)$（HCl soln., HCl+H_2SO_4soln.）を調製した。これを適度に希釈し、無着色または褐色のびんに貯え、時間の経過と共に生成してくる$^{125}Sb(V)$を求めた。なお、添加する塩酸は、予めチッ素ガス処理により脱酸素したもの、酸素ガスを通気したもの、未処理のものについてそれぞれ溶存酸素量を定量した。溶存酸素の定量法は、$Mn^{2+} \xrightarrow{+NaOH} Mn^{II}(OH)_2 \xrightarrow{dissolved\ O_2} Mn^{IV}O(OH)_2 \xrightarrow{+excess\ Na_2C_2O_4} Mn^{2+}$ の反応で、未反応の$Na_2C_2O_4$を$KMnO_4$で滴定する定量法を用いた。なお、また、$^{125}Sb(III)$と$^{125}Sb(V)$とを定量的に分離するために分離剤として、BPHA（$CHCl_3$ soln.）を用いる抽出方法によった。計数は、井戸型NaI(Tl)シンチレーションカウンターによった。

[III]結果：3・1；塩酸溶液中の$^{125}Sb(III)$の安定性に対する溶存酸素の影響

種々異なった量の溶存酸素を含む$^{125}Sb(III)$の0.5NHCl, 1.0NHClの各塩酸溶液について、その放射能濃度を一定にし、無着色の試薬びん中に室温で貯えた。時間とともに生成してくる$^{125}Sb(V)$を定量し、残存$^{125}Sb(III)$百分率の対数と放置時間との関係を調べた結果、いずれも直線関係を示し（1次反応）、これから溶存酸素量と酸化速度との関係を求めた。その結果は、Fig. 1に示すとおりで、0.5NHC溶液中においては、酸素量が26mg/l付近までは酸化速度が緩慢に増えてゆき、それ以

かんばらとみひさ・はせがわくにひこ・よしおかひろえ・たべいけん

上では急激になることを示した。また、1.0NHCl溶液中においては、酸化速度が酸素量に直線的に比例して速くなることを示している。

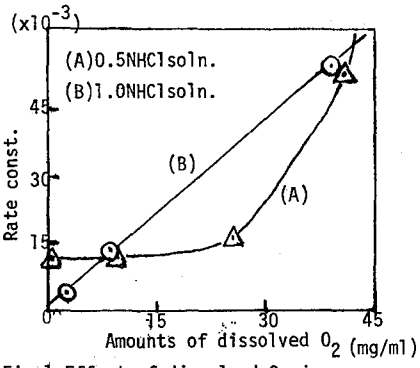


Fig.1 Effect of dissolved O_2 in non-colored bottle (1.8×10^{-2} μCi/ml)

3·2；HCl-H_2SO_4系での^{125}Sb(III)の安定性の検討

^{125}Sb(III)の1.0NHCl溶液に1.0NH_2SO_4を添加し、それらの混合体積比を種々変化させ、放射能濃度一定にした溶液を室温で無着色および褐色の試薬びん中に貯え、放置時間とともに生成してくる^{125}Sb(V)を定量し、残存^{125}Sb(III)百分率の対数と放置時間との関係を求めた。無着色びんに貯えた場合の結果をFig.2に示す。また、この場合の酸化速度と塩酸硫酸混合比との関係を求めた結果は、Fig.3(C)に示すとおりである。Fig.3(C)は、1.0NHCl溶液に1.0NH_2SO_4を添加するに従い、^{125}Sb(III)の酸化速度が小となり、安定性がよくなることを示している。これは、^{125}Sb(III)の酸化に対し、Cl^-_{aq}と光との相互作用の影響が大であると考えられる。また、Fig.3(D)は、同様に褐色びんに貯えた場合の酸化速度と塩酸硫酸混合比との関係を示す図で、混合比を大にするに従い、無着色びんに貯えた場合とは逆に、^{125}Sb(III)の酸化速度が増す、すなわち、安定性が悪くなることがわかる。これは、光をしゃ断した場合、Cl^-_{aq}の還元力が減り、^{125}Sb(III)の酸化への抑制作用が減少していくためと考えられる。

Ⅳ結語：塩酸溶液中の^{125}Sb(III)の安定性に対する溶存酸素の影響は、0.5NHCl溶液と1.0NHCl溶液とでかなり異なっていることがわかった。また、HCl-H_2SO_4系の^{125}Sb(III)の安定性は、硫酸添加により、無着色びんと褐色びんとで反対の傾向を示すことがわかった。これらの事実は、^{125}Sb(III)の化学的トレーサー利用に対して、有意義な示唆を与えていると考える。

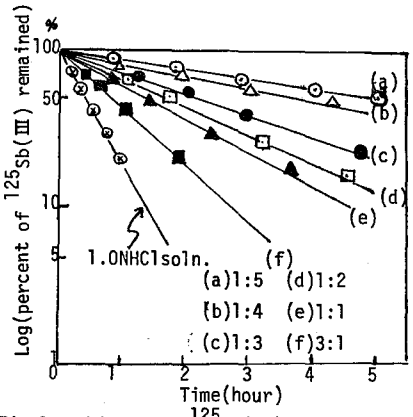


Fig.2 Stability of ^{125}Sb(III) in 1.0N(HCl+H_2SO_4)soln.(stored in non-colored bottle, 1.8×10^{-2} μCi/ml)

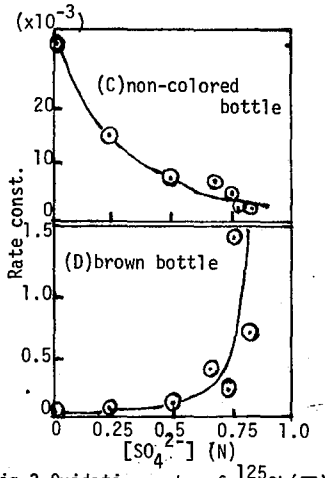


Fig.3 Oxidation rate of ^{125}Sb(III) in 1.0N(HCl+H_2SO_4)soln. ($[H^+]$=1.0N,$[Cl^-]$+$[SO_4^{2-}]$=1.0N)

（参考文献）

1) T.KAMBARA,etal；J.Radioanal.Chem.,36,87(1977)

2)神原ら；第20回放射化学討論会講演要旨集,1A2(1976)

3B03　クラウンエーテル溶液中のRIの吸着挙動

(放医研) ○河村 正一，柴田 貞夫，黒滝 克己，竹下 洋

クラウンエーテル及びその類縁体は，その特異的な化学的性質によって種々の分野で注目され，分析化学の分野では溶媒抽出法[1]（液・液抽出分離）に応用されている。演者らはこれらの化合物による固・液分離の可能性と放射化学への応用性を調べるため，市販の一連のクラウンエーテルを使い緩衝液中での ^{59}Fe, ^{60}Co, ^{65}Zn, ^{144}Ce, ^{137}Cs, ^{85}Sr, ^{45}Ca, ^{133}Ba などのAmberlite XAD-2への吸着挙動を主として検討した。その結果，クラウンエーテルとくにDicyclohexyl-18-crown-6を浸みこませたXAD-2に対し，^{45}Ca よりも ^{85}Sr がかなり選択的に吸着されることなどが分かった。

実　験

クラウンエーテル：Dicyclohexyl-18-crown-6（CR-1と略称），Dicyclohexyl-24-crown-8（CR-2），Dibenzo-18-crown-6（CR-3），Dibenzo-24-crown-8（CR-4），18-Crown-6（CR-5），15-Crown-5（CR-6）。

吸着体：　精製したXAD-2をジオキサン中に2日間浸し風乾する。このうちの4gをとり，1.2gのクラウンエーテルをジオキサンに溶かした溶液に加えて放置風乾して作ったものを主に使った。

分布係数，Kdの測定法：　主として0.1M酢酸-酢酸ナトリウム緩衝液を用いたが，この緩衝液にRIでラベルした金属イオン及びピクリン酸ナトリウムを加えた溶液20mlに対し，吸着体200mgを加え一定時間振りまぜ遠心分離したのち，上澄み液10mlの放射能を測定し通常の方法によってKdを算出した。

結　果

固相，液相分離を行なうためには，クラウンエーテルを溶解でき吸着体であるXAD-2にクラウンエーテルを浸みこませることができる溶媒が必要である。XAD-2は水溶液中で使うので，クラウンエーテルを溶解する溶媒は水とよく混じるものがよいと考え，この条件に適する溶媒を探した。クラウンエーテルを容易に溶解する溶媒は少なく，ギ酸では容易に溶けるので用いたところ，溶液のpHが著しく低下する不便があった。そこでクラウンエーテルの溶解性もよく，このような不便のないジオキサンを用いた。実験には酢酸緩衝液を用い，対イオンとしてピクリンを使ってXAD-2に対するKd値をバッチ法で調べた。

1．<u>溶液にクラウンエーテルを溶解しXAD-2で吸着させたとき</u>。　最初，精製しただけのXAD-2をそのまま加えて，緩衝液中にCR-1,-2,-3,-4,-5,-6をそれぞれ加えpH4.7で種々のRIに対する分布係数を調べた。その結果 ^{59}Fe, ^{60}Co, ^{65}Zn, ^{144}Ce はほとんど吸着しなかったが，CR-1,-2,-5に対し ^{137}Cs, ^{95}Zr は若干吸着し，^{85}Sr はかなり吸着することが分かった。

2．<u>溶媒抽出法による検討</u>　溶媒抽出法による実験操作は上記の(1)に比べて容易である。そこで，溶媒抽出法で上記の ^{137}Cs, ^{85}Sr, ^{95}Zr についてKdを調べた。すなわち，CR-1,-2,-5を $CHCl_3$ に溶解しそれぞれのRIのKd値を調べた

。その結果，^{85}Srに対するKd値は一般に大きくCR-1では65，CR-2では~0，CR-5では50，^{137}Csに対してはCR-1で0.7，CR-2で0.7，CR-5では2.6であつた。すなわち，^{85}Srに対する吸着性が最も高いのはCR-1であり，CR-5がこれに続くことが分かつた。XAD-2を用いる固・液分離でも同じ傾向であると考え実験を進めた。

3．クラウンエーテルを浸みこませたXAD-2に吸着させたとき

XAD-2をあらかじめジオキサンに2日間浸し，風乾したもの1gに対しクラウンエーテルが0.3gになるようなジオキサン溶液に浸して風乾したものを用いて，上記の実験で最も高い吸着性を示した^{85}SrについてKd値を調べた。はじめに，振りまぜ時間とKdの関係を調べたところ，吸着速度はかなり早く吸着平衡に達するにはあまり長時間，振りまぜる必要がないことが分かつた。

表1　ピクリン酸濃度とKd値

クラウンエーテル	ピクリン酸ナトリウム濃度(M) 10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	~3
CR-1	2	2.5	5.6×10^{3}	1.8×10^{2}	7×10
CR-5	0	10	1.9×10^{2}	1.6×10^{2}	1.4×10^{2}

緩衝液 20ml．0.1MSr 0.1ml．クラウン処理XAD-2 200mg

つぎに，対イオンのピクリン酸ナトリウムの最適濃度を調べた。すなわち，前述の緩衝液にピクリン酸ナトリウムを加えて10^{-3}，10^{-2}，10^{-1}，1，~3Mにしたそれぞれの溶液に，0.1M Sr^{2+} 0.1mlを加え^{85}Srをトレーサーとして加えて吸着平衡に達するまで振りまぜ，Kd値を算出した。その結果を表1に示す。ピクリン酸ナトリウムの濃度が10^{-1}Mのとき，Kd値が最も高かつた。そこでこの割合でピクリン酸ナトリウムを加え，緩衝液のpHによるKd値の変化を調べた。

その結果，pH 2.5から5.6までは，pHを変えてもKd値はほとんど変わらなかつた。　Srに対するKd値は，XAD-2に浸みこますSr量が変わると変化すると予想される。　いま，諸条件を一定とし，はじめに0.1M Sr 0.1mlを加え

表2　Sr量とKd値

Sr量($\times10^{-2}$mM)	1	5	10	30	50
Kd	5.6×10^{3}	5.6×10^{3}	1.7×10^{3}	6.5×10	3.5×10

この5倍から50倍までのSr量増加に対応するKd値の変化を調べた。その結果，5倍ではほとんど変わらずそれ以上Sr量を増すとKd値は次第に減少することが分かつた。

表3　クラウンエーテル量とKd値

XAD 1gあたりCR(g)	0.3	0.6	0.9	1.8
Kd	5.6×10^{3}	3.8×10^{3}	8×10^{2}	3×10^{2}

XAD-2に吸着させるクラウンエーテルは，上記の実験ではXAD-2風乾重量1gに対してCR-1が0.3gになるように加えたが，CR-1の量を増すとかえってKd値は減少した。

1) T.Kimura, K. Iwashima, T.Ishimori, H. Hamaguchi ," Separation of strontium ion from a large amount of calcium ion by the use of a macrocyclic ether ", Chemistry Letters, 1977, No. 5, pp. 563-564.

3B04　巨大網状構造樹脂の放射化学的利用（第11報）
8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸等の存在下におけるルテニウムの挙動

（放医研）○今井靖子　渡利一夫　伊沢正実
（立大原研）石森達二郎

緒言

これまでに、巨大網状構造（Macro-Reticular, MRと略す）を有するイオン交換樹脂あるいは合成吸着樹脂を用いて放射性核種の吸着挙動の検討を進めてきた。

たとえば、フェロシアン化ニッケルやリン酸カルシウムのような金属塩を網状構造内に生成させたMR型陰イオン交換樹脂（Amberlite IRA-904など）は放射性核種の吸着剤として効果があることを見出した。[1)]

また、オキシンやジチゾンのような有機試薬を共存させることにより、放射性核種を選択的にMR型の合成吸着樹脂に吸着できることを報告した。[2),3)]

保持体として用いたイオン交換樹脂や合成吸着樹脂は何れもその網状構造を利用するものであり、両者の特長を生かして用いることにより、水溶液中の放射性核種の挙動をより詳しく調べられることになるので、これまで別々のシリーズとして進めてきた実験を、今後は組み合せて行なうことにしたい。したがって本報告は、これまでの報告をまとめて第11報とすることにした。

さきに、オキシン共存下でルテニウムがAmberlite XAD-2に吸着される現象[4)]を明らかにしたが、本実験ではさらに検討を加えた。

オキシンの誘導体としてオキシンの特性を生かしたものがいくつか知られている。本実験では水溶性であり、鉄、亜鉛などの分析試薬として有用な8-ヒドロキシキノリン-5-スルホン酸（以後オキシン-5-スルホン酸とする。）を主として用い、各種MR型保持体への吸着挙動をしらべると共にこれら有機試薬とルテニウムとの反応についてもしらべた。

実験と結果

◎吸着実験：前報と同様、樹脂0.2gと^{106}Ruを含む試料溶液50mlのバッチ法で行なった。

一例としてpH4.5における^{106}Ru-クロロと^{106}RuNO-ニトロ化合物の吸着挙動を略記する。

i）両化学種ともオキシン添加により合成吸着樹脂Amberlite XAD-2への吸着率は増大する。加温したのち吸着実験を行なえばさらに高い吸着率が得られる。またオキシン添加後吸着実験を行なうまでの時間が長くなるにしたがい、吸着効果は増大する。

一方、有機試薬としてオキシン-5-スルホン酸を用いた時には、両化学種ともオキシンでみられたような吸着率増大の効果は認められない。

ii）陽イオン交換樹脂Amberlyst XN1004W（Na形）に対しては、Ru-クロロ、RuNO-ニトロともに有機試薬の有無にかかわらず、吸着率はほゞ10％で、有機試薬の効果は認められない。

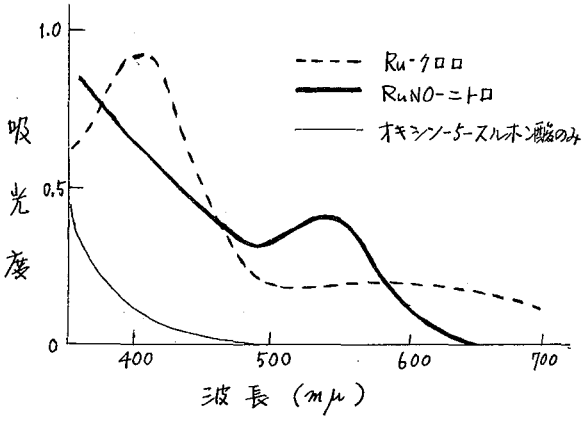
iii) 陰イオン交換樹脂Amberlite IRA-904(Cl形)に対しては、Ru-クロロの場合、オキシンが存在しても吸着率は増大しないが、オキシン-5-スルホン酸の添加により吸着率は増大の傾向を示す。RuNO-ニトロの場合には有機試薬が存在しなくても、IRA-904には、ほゞ定量的に吸着するが、オキシンが存在すると吸着率は減少の傾向をしめす。

◎安定ルテニウムを用いてオキシン-5-スルホン酸との反応についてしらべた。

ルテニウムとしては、$RuCl_3 \cdot 3H_2O$の塩酸溶液及び$Na_2[RuNO(NO_2)_4OH] \cdot 2H_2O$の水溶液を用いた。

一定量のRu(約100～250μg)を含むRu-クロロ、RuNO-ニトロの溶液に過剰のオキシン-5-スルホン酸溶液を加え、酢酸-酢酸ナトリウムでpH4.5とする。蒸留水で液量を10～15mlとし、加温後、定容(25.0ml)にして吸収スペクトルを測定した。Ruの2倍当量のオキシン-5-スルホン酸を加え、80℃で2時間加温した時の吸収スペクトルを図にしめす。

Ru-クロロの場合、オキシン-5-スルホン酸溶液にはみられない400mμに吸収極大が得られ、Ruのオキシン-5-スルホン酸錯体が生成していることをしめしている。一方RuNO-ニトロの場合には400mμのピークはみられず、540mμ付近に吸収極大をもつゆるやかなカーブが得られた。



又、Ru-クロロに約20倍当量のオキシン-5-スルホン酸を加えた場合、2時間の加温(80°C)でほぼ一定の吸光度を示すようになった。

オキシン-5-スルホン酸とルテニウムの反応について、pH、加温、共存イオンの影響などについても検討した。

本実験の結果、各種MR型樹脂へのルテニウムの吸着挙動は、化学種によって異なることが明らかにされたが、それぞれの吸収スペクトルにも大きな違いのあることがしめされた。とくに、オキシン-5-スルホン酸存在下で、Ru-クロロとRuNO-ニトロについてそれぞれ特長的な吸収スペクトルが得られたことは、将来ルテニウムの分析化学的な面でも利用できると思われる。

文献

1). 渡利：日本原子力学会誌 12, 718 (1970)
2). K. Imai, K. Watari, M. Izawa : J. Radioanal. Chem. 36, 125 (1977)
3). 渡利、今井：化学と工業 30, 530 (1977)
4). 今井、渡利、伊沢：第20回放射化学討論会 (1976)

3B05　極低濃度における放射性同位元素の溶存状態の研究
(IX) ホウケイ酸ガラス表面における銀の吸着，脱着挙動

（原研）　○佐藤志　市川富士夫

1. 緒言

ガラス表面に対する水溶液からの放射性物質の吸着の研究は微量物質の溶存状態を調べるために広く行なわれている一方，放射性物質のガラス表面での吸脱着挙動からガラスの表面状態を推定する試みも行なわれている。微量の銀が分析中にパイレックスガラス等の保存容器や分析器具などの壁面に強く吸着することが報告されており，吸着を防ぐための錯化剤の使用，吸着の少ない材質の選択などの研究が行なわれている。我々は第18回放射化学討論会において，無担体^{111}Agおよび$5\times10^{-9}M$ ^{110m}AgがPH領域においてラジオコロイドを形成せず，又溶液の液性が中性の時，ホウケイ酸ガラス表面に強く吸着され，この吸着された銀は発煙硝酸，クロム酸混液等によっても十分には除去出来ないことを報告した。パイレックスガラスに吸着した銀の脱着が困難なことはHamester等によっても報告されているが，彼等は銀イオンがパイレックスガラスマトリックス中に拡散するためと考えている。

本報告ではホウケイ酸ガラスビーズ表面に吸着した銀の種々の溶液による脱着を^{110m}Agをトレーサーとして測定し，この異常に遅いガラス表面からの銀の脱着機構の解明を試みた。

2. 実験

ホウケイ酸ガラス製ビーズ：パイレックスガラス粉末をバーナー中に投じて球状に成型したビーズをふるいわけして100～120メッシュにそろえたものを購入した。このビーズを2N塩酸で24時間処理してから，蒸留水で十分洗浄した。エアーオーブン中で140°C 48時間乾燥してから以下の実験に使用した。トレーサー：^{110m}Agのストック溶液は前回と同様に調製した。銀の濃度は1×10^{-5}であった。

86.5mm×16mmφポリエチレン棒状ビンにトレーサ溶液0.05ml，蒸留水およびPHを調節するための$NaOH$又はHNO_3溶液を加え全量を5mlにする。数回振とうした後，乾燥状態で1gのガラスビーズを加えよく振とうしてから25±0.1°Cの恒温水槽に入れる。24時間後，ポリエチレン棒状ビン中の溶液を捨て，蒸留水で3回すすいでからWell型シンチレーションカウンターで放射能を測定し加えた放射能に対する割合を吸着率とする。吸着率を測定した後，種々の脱着液5mlをポリエチレン棒状ビンに加え，恒温槽中に保持し一定時間後，溶液を傾斜法で除き，残っている放射能を測定した。ガラスビーズ間隙に残っている溶液中の放射能の寄与分を差し引いた後，吸着時の放射能に対する割合をその時間における脱着率とする。更に脱着液5mlを加え同様の操作をくり返して脱着速度を求めた。

3. 結果

種々のPHの溶液からガラスビーズ上に吸着した銀の水による脱着は，吸着時のPHに対する強い依存性があり，酸性，アルカリ性から吸着した銀は，水により速やかに脱着される部分が多いが中性近辺から吸着した銀の大部分は水によって

は脱着されにくい。中性付近からガラス表面に吸着した銀の塩酸による脱着は、塩酸濃度依存性があり濃塩酸による脱着が最も遅く、塩酸濃度0.1Nの時、脱着速度は最も速い。これよりも濃度が下がると再び脱着速度は遅くなる。硝酸による脱着も濃硝酸による脱着が最も遅いが、脱着速度が最も速い硝酸濃度は2N程度である。10^{-2}M以上の濃度の硝酸銀溶液によりガラス表面に吸着した銀は、非常に速やかに脱着されるが硝酸銀溶液を硝酸により酸性にすると脱着されにくくなり、共存する硝酸濃度が高いほど脱着されにくい。又10^{-2}M硝酸銀＋濃硝酸溶液による脱着で残った銀は再び10^{-2}M硝酸銀溶液に浸すことにより大部分脱着される。

脱着速度は多項指数函数式 $A/A_0 = \alpha_1 e^{-\beta_1 t} + \alpha_2 e^{-\beta_2 t} \cdots \alpha_n e^{-\beta_n t}$ に従がうことが報告されており、本実験の脱着速度も3項以内の指数函数式に従う。

銀のガラスに対する吸着の速度が著るしく速く、又中性の硝酸銀溶液による脱着が非常に速いことから銀はガラス表面にイオン交換反応により吸着されると思われる。

酸によるコロージョンを受けたガラス表面にはイオンの選択的脱離によりシリカリッチ層が生成しこの層は水を吸収して薄いシリカゲルとして存在することが報告されている。ガラスと接触する溶液が中性の時このシリカゲル層はぼうCoしており溶液に含まれる銀イオンはシリカゲル層内部まで拡散して吸着される。脱着液が酸性であると、このシリカゲル層は収縮して内部に存在するイオンの拡散を著るしく遅くする。この効果は酸が濃いほど大きく、又塩酸の様な銀と錯体を作る溶液であるとシリカゲル層内部で$AgCl_2^-$の様な大きな錯イオンが生成して銀の拡散は一層遅くなる。一方外部溶液がアルカリ性の時はシリカゲル層は薄く、たえず表面が脱離していると思われ、これがアルカリ側での銀の吸着が少ない原因と思われる。

10^{-9}M の ^{137}Cs のガラスビーズからの脱着の硝酸濃度依存性は、ほぼ銀と同じであるが無担体 ^{155}Eu の脱着はこれと大いに異なり 10^{-2}M～15Mの硝酸により非常に速みやかに脱着される。

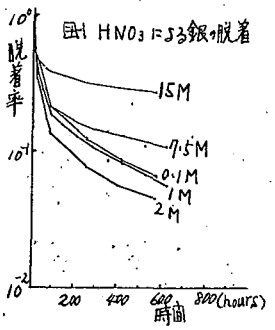


図-1 HNO_3による銀の脱着

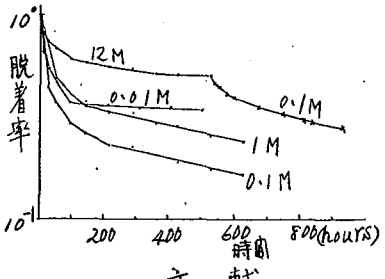


図-2 HClによる銀の脱着

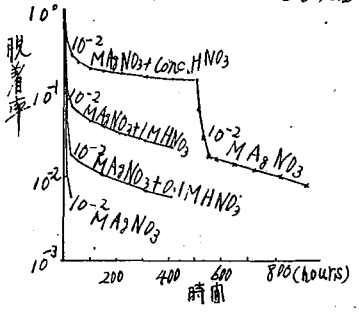


図-3 $AgNO_3$+HNO_3による脱着

文献

F.K.West, P.W.West; Anal.Chim.Acta, 37, (1967) 112～121

T.Schönfeld, S.Neumann; Mn.Chem., 85, (1954) 921～925

佐藤忠, 市川富士夫; 第18回放射化学討論会要旨集, (1974) 164～165

F. Ichikawa; Radiochim.Acta, 22, (1975) 69

P.B.Adams; Ultrapurity (ed. M.Ziet, R.Speights) P.312, Dekker, New York, (1972)

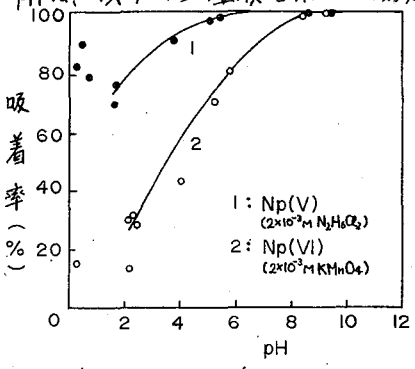
3B06　活性炭をもちいるトレーサー量のネプツニウムの原子価状態の検定

（東北大・工）　井上　泰・杤山　修・○篠原伸夫

（緒言）　水溶液中でのネプツニウムの化学的挙動を研究する際には、その原子価状態の分布を知るための迅速かつ信頼のおける検定法が必要である。常量の濃度の溶液に対しては、分光光度法がこの目的をかなえてくれるが、トレーサー濃度においては、二相分配法のようなこれとは別の方法が必要である。そこで、本研究は、活性炭への吸着挙動の差異を利用して、トレーサー量のNp(V)とNp(VI)を弁別する方法を確立するために行った。その結果、1M前後の酸性溶液中で、Np(V)とNp(VI)を容易に弁別しうることが明らかとなった。

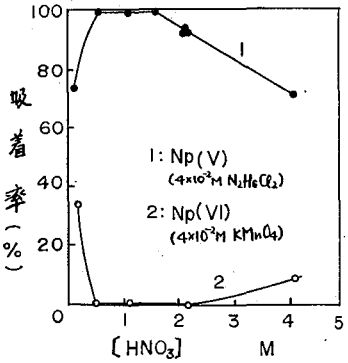
（実験）　^{239}Npトレーサーは、Sillの方法[1]に従って^{243}Amからミルキングにより得た。活性炭への吸着率は、次のような手順で求めた。すなわち、適当な酸化還元剤を加えて望む原子価状態の^{239}Np溶液を調整し、これに酸または緩衝液を加え、更に必要に応じて共存塩等の溶液を加えた後、溶液の全量を5 mlとした。この溶液をガラス管中で100 mgの活性炭と接触させ、20分の振とうの後、遠心分離をして、上澄液を1 mlとり、そのγ放射能を測定し、吸着前の溶液中の放射能濃度との差から吸着率を算出した。pHは、残りの上澄液を用いて測定した。

（結果）(1) pHと吸着率の関係；Np(V)とNp(VI)の活性炭への吸着率をpHの関数として測定した。ネプツニウムは、塩化ヒドラジニウム(2+)または過マンガン酸カリウムを共存させることにより調整した[2]。溶液のpHは、酢酸－酢酸アンモニウム（0.2 M）緩衝液をもちいて調整した。第1図に示したように、溶液がpH 8以上では、Np(V)およびNp(VI)は共に活性炭に定量的に吸着する。溶液が酸性になるにつれて両者の挙動の差は大きくなり、Np(V)の方が吸着しやすい。



第1図　pHと吸着率の関係

条件；活性炭100 mg/10 ml
5分間振とう5時間放置



第2図　硝酸濃度と吸着率の関係

条件；活性炭100 mg/5 ml
20分間振とう

(2)硝酸濃度と吸着率の関係；さらに酸性度を高くすると、Np(V)とNp(VI)の吸着率の差がさらに大きくなることが期待されるので、0.1～4 Mの硝酸溶液からのNp(V)、Np(VI)の吸着挙動を調べた。その結果を第2図に示す。Np(V)は、0.5～1.5 Mの硝酸溶液より定量的に吸着し、一方、Np(VI)は、0.5 M以上の硝酸溶液で全く吸着しない。

(3) 活性炭量および振とう時間と吸着率の関係 ; 溶液を約1 M硝酸溶液として、活性炭量と振とう時間を変えて吸着率を測定した。この結果を第1表に示す。活性炭量と振とう時間の増加により、Np(V) を定量的に吸着させることができる。一方、Np(VI)は、検討した条件においては殆んど吸着しない。以下の実験では、試料溶液5 mℓ に対して活性炭量を100 mg、振とう時間を20分に設定して行った。

(4)酸の種類による影響 ; 陰イオンの影響について実験した結果を第2表に示す。酸の種類による差異は大きくなく、いずれの酸溶液中でも Np(V) と Np(VI) の分別は可能と考えられるが、硝酸が最も適していることがわかる。

(5)酸化還元剤の種類と吸着率の関係 ; 本法の有効性を確かめるために、いくつかの代表的な酸化還元剤の存在下で、ネプツニウムの原子価状態を調べた。この結果を第2表に示す。還元剤が無い場合、および塩化ヒドラジニウム(2+)または塩化ヒドロキシルアンモニウムの存在下では、明らかにネプツニウムが5価になっていることがわかる。一方、種々の酸化剤のもとでのネプツニウムは、殆んど吸着せず、6価になっていることがわかる。

第1表 活性炭量、振とう時間と吸着率の関係

振とう時間(分)	吸着率 (%) Np(V) 活性炭量 (mg) 50	100	150	200	Np(VI) 50	100	150	200
5	64	87	86	99	3	2	4	8
10	83	98	99	98	0	6	3	15
20	90	100	–	–	4	4	–	–
30	99	99	–	–	2	6	–	–

Np(V) ; $N_2H_6Cl_2$ (4×10^{-2}M) , Np(VI) ; $KMnO_4$ (4×10^{-2}M)
条件 ; HNO_3 (1 M)

第2表 酸及び酸化還元剤の種類による影響

酸化還元剤	吸着率 (%) 1M HNO_3	1M $HClO_4$	1M H_2SO_4	1M HCl
none	99	89	90	95
$N_2H_6Cl_2$ (4×10^{-2}M)	99	93	91	89
$NH_2OH\cdot HCl$ (〃)	97	88	89	80
H_2O_2 (〃)	5	25	25	23
$KMnO_4$ (〃)	3	2	2	3
$K_2Cr_2O_7$ (〃)	4	0	1	3
$KBrO_3$ (〃)	10	12	4	8
$NaClO_2$ (〃)	10	16	2	7
$(NH_4)_2S_2O_8$-$AgNO_3$ (〃)	4	6	3	–

条件 ; 活性炭 100 mg/5 mℓ , 20分間振とう

(文献) 1) C.W. Sill, Anal. Chem., 38 (6) 802 (1966)
2) Y. Inoue and O. Tochiyama, J. Inorg. Nucl. Chem., in press

3B07　　アメリシウムの化学（9）　フッ化物溶液におけるAm(V)およびAm(VI)の安定性

（東北大金研）　○原　光雄・鈴木　進

アメリシウムは通常の酸性溶液中で3価，5価，あるいは6価の酸化状態で存在するが，このうちAm(III)は安定であるのに対して，Am(V)およびAm(VI)は不安定で有機物や還元性混入物によって還元され易い。アメリシウムがミクロ量の場合，これらの酸化状態の確認のために，フッ化物あるいはリン酸塩を用いる共沈法が適用される。これらの共沈法は，Am(V)およびAm(VI)を可能な限り安定に保つため，低温（0～5°C）で実施されるが，5°C以上の温度では両者の安定性は低下することが予想される。事実，リン酸塩溶液におけるAm(V)およびAm(VI)の安定性は，溶液の酸性度，温度あるいはリン酸塩濃度に依存することを従来の研究で確認した。本研究では引続きフッ化物溶液におけるAm(V)およびAm(VI)の安定性を主としてフッ化トリウムを用いる共沈法によって検討した。

実　験

（1）アメリシウムの溶液：^{241}Am(III)の0.1M硝酸溶液を調製し，これに10 mg/mlのビスマス酸ナトリウムの粉末を加え，室温で1時間攪拌した。0°Cに冷却後，ガラス繊維沪紙を用いて沪過し，Am(VI)の溶液を得た。一方，HDEHPを吸着させたセライト545を含むカラムにAm(VI)の溶液を着点し，0.1M硝酸で溶離してAm(V)の溶液を得た。

（2）共沈テスト：アメリシウムおよびトリウム（あるいはランタン）を含む溶液にフッ化アンモニウム溶液を加えて一定時間攪拌した。遠心分離後，上澄み液中の^{241}Amのγ放射能を測定して，通常の方法で共沈率を算出した。共沈率に対する共沈条件，すなわち溶液の酸性度，トリウム（あるいはランタン）添加量，攪拌時間あるいは溶液の混合順などの影響を調べた。

（3）Am(V)およびAm(VI)の安定性：（1）の方法で得たアメリシウムの溶液に適当な溶液を添加して所定の溶液組成のAm(V)およびAm(VI)溶液を調製した。それらを一定温度に保っておき，適当な時間経過後にその一部を分取して，一定条件の共沈テストを施した。溶液の放置時間と共沈率との関係を，溶液の酸性度，フッ素イオン濃度，あるいは温度を種々変えて検討した。

結果および考察

（1）フッ化ランタンあるいはフッ化トリウムを用いる共沈法は，従来，過硫酸塩を含むアメリシウムの溶液に対して適用された。本研究ではビスマス酸ナトリウムを酸化剤として使用したため，両共沈系におけるアメリシウムの共沈挙動を改めて検討した。Fig. 1に結果の一例を示すが，溶液調製法が異なると，フッ化ランタンあるいはフッ化トリウムに対するアメリシウムの共沈挙動はかなり異なるが，それは，①過硫酸塩を用いる場合には，Am(V)およびAm(VI)の溶液には過剰の酸化剤とその分解生成物（硫酸塩）が共存する，②ビスマス酸ナトリウムを用いる場合には

はらみつお・すずきすすむ

両溶液中に酸化剤は含まれていないが，Am(VI)の溶液にはBi(III)が多少共存する，という共存物質の違いが原因と考えられる。

(2) Am(V)およびAm(VI)の両溶液に対して一定条件の共沈テストを施し，得られた共沈率と溶液調製後の経過時間との関係を検討して，次の様な結果を得た。

①溶液調製時にオゾンを溶解させたAm(V)およびAm(VI)の溶液においては，フッ素イオンの有無によらず共沈率は変化しない。すなわち，オゾンを含むフッ化物溶液においてはAm(V)およびAm(VI)は安定である。この状況は溶液の酸性度が0.02～0.5 M，温度が10～30°Cの範囲で同様である。

②オゾンを含まないAm(V)およびAm(VI)の硝酸溶液では，溶液調製後の時間が経過するに従って共沈率は上昇するが，Fig. 2に示すようにフッ素イオンを共存させると，共沈率の上昇は緩やかとなり，0.5Mのフッ化物溶液では共沈率は変化しない。これらの状況は溶液の酸性度および温度に強く依存する。共沈率が次第に増加することは，共沈率の高いAm(III)が溶液中に生成してくること，すなわち，Am(V)やAm(VI)が徐々にAm(III)まで還元されることを意味する。従って，フッ素イオンが共存するとAm(V)あるいはAm(VI)の還元反応が見掛け上抑制される。これはAm(V)あるいはAm(VI)がフッ素錯体を生成することに起因するためと考えられる。

同一組成のAm(V)およびAm(VI)溶液を同一条件で検討した結果については，フッ化物溶液におけるAm(V)およびAm(VI)の自動還元反応に関する知見を得るため，速度論的に解析し，考察する。

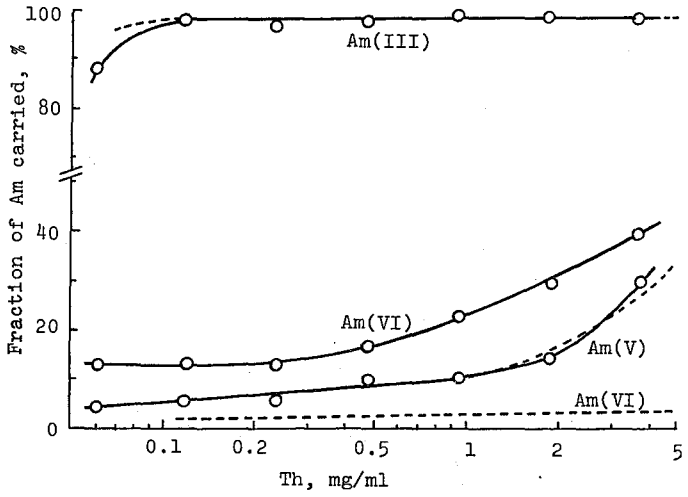


Fig. 1. The dependency of the coprecipitation of Am on the amounts of thorium in the ThF_4 system
——— $NaBiO_3$ system ----- $(NH_4)_2S_2O_4$ system

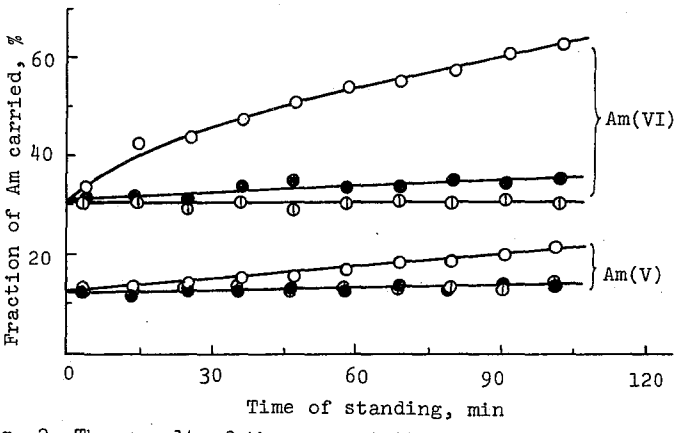


Fig. 2. The result of the coprecipitation test with ThF_4 for the solution of Am(V) and Am(VI) kept at 20°C
$[HNO_3]$=0.05M, $[NH_4F]$=0(○), 0.05(●), and 0.5M(Φ)

3B08　溶媒抽出法によるCm(III)の加水分解に関する研究

（東北大・金研）　○深沢哲生・川筋伊佐務・鈴木　進

1．緒　言

アクチノイド元素のうちU，Np，Pu，Am，およびCmなどの元素は比較的容易に入手でき，それらの溶液内における挙動もかなりよく知られてきている。しかしながら，上記元素中でCm以外の元素は数種類の価数を持っているため溶液化学の研究の対象として興味深く，比較的数多く研究されているが，Cmの場合，3価（Cm^{3+}）が準安定な電子配置$5f^7$をとり，きわめて安定であるためそれほど盛んには研究されていない。今回は水溶液として過塩素酸溶液を用い，主に低酸性度溶液におけるCmの加水分解を溶媒抽出法により研究することを試みた。

2．実　験

トレーサ量のCmはJ.M.T.R.で^{241}Amを熱中性子照射して生成した^{242}，^{243}，^{244}Cmをイオン交換法でAm，Puなどのアクチノイド元素，および核分裂生成物から単離精製した[1]ものを用いた。

溶媒抽出系は有機相としてHDEHPのトルエンまたはヘキサン溶液，水相として過塩素酸溶液を用いた。HDEHPは銅塩を経由する方法[2]によって精製し，中和滴定と重量測定からほぼ純粋であることを確かめた。

実験はまず加水分解の起こらない高酸性度領域においてCmとHDEHPがどのような抽出反応を行うかを見て，次に低酸性度領域におけるCmの加水分解挙動を調べた。抽出は有機相，水相とも10 mlずつ50 mlの分液ロートに取りシェーカーで平衡になるまで振とうした後，両相から2 mlずつ試験管に分取し，NaIシンチレーションカウンタによって^{243}Cmのγ線計数測定を行い，分配比を決定した。この値からCmの加水分解挙動を検討した。

3．結　果

高酸性度領域における溶媒抽出実験，すなわちCmの分配比の振とう時間依存性，トルエン溶液中のHDEHP濃度依存性，およびpH依存性を調べた結果，Cmは振とう時間約10分で抽出平衡に到達し，分配比は予想どうりHDEHP濃度およびpHの3乗に比例していることが判った。HDEHPは有機溶媒中で一般に2量体の形で存在するので，これより抽出平衡の式は次のように書くことができる。

$$Cm^{3+}_{(a)} + 3(HA)_{2(o)} \rightleftharpoons CmH_3A_{6(o)} + 3H^+_{(a)}$$

HDEHPによるCmの溶媒抽出機構を確認したので，次に加水分解の起こり得る条件下での抽出実験を行った。トルエン溶液中のHDEHP濃度を5×10^{-3}Mと一定にしておき，水相のpHを3から4まで変化させて分配比の変化を調べたところ，この曲線（log D vs. pH）の傾きは約2.4の直線となり，また放射能収支が合わなくなるという現象がみられた。すなわち水相のpHが高くなるにつれ

ふかさわてつお・かわすじいさむ・すずきすすむ

て溶液中の全放射能量が減少してきた。この現象はCmの生成錯体のうち吸着性のものができ，それが容器壁に吸着していることに起因するものと考えることができる。この吸着種の挙動を検討した結果，以下のことが判明した。酸性度が低く（pHが高く）なるほどCmの吸着量は増加する。吸着の起こっている際の分配比Dは最初振とう時間と共に増加するが，極大値に達した後は徐々に減少する。放射能測定用のポリエチレン製試験管にも吸着し，この場合水相では低酸性度（高pH）側ほど吸着しやすくなる。以上の結果，特にpHが高くなるほど吸着量が増加することから，この吸着種はCmの加水分解生成種，$Cm(OH)_n^{3-n}$，に他ならないと考えられる。

このような条件下では加水分解定数を求めることはできないので，吸着を極力抑えるような条件をみつけることを試みた。種々検討した結果，一旦Cmを正抽出した有機相を用いて予備平衡をほどこした水溶液で逆抽出を行うと吸着がかなり抑えられ，放射能収支も約80%以内で一致することが判った。この条件で分配比DのpH依存性を調べた結果が図1である。図より曲線は傾斜が次第に小さくなってゆく加水分解の傾向が現われていることが判る。この曲線より加水分解定数を求めた。また他の方法との比較検討も行った。

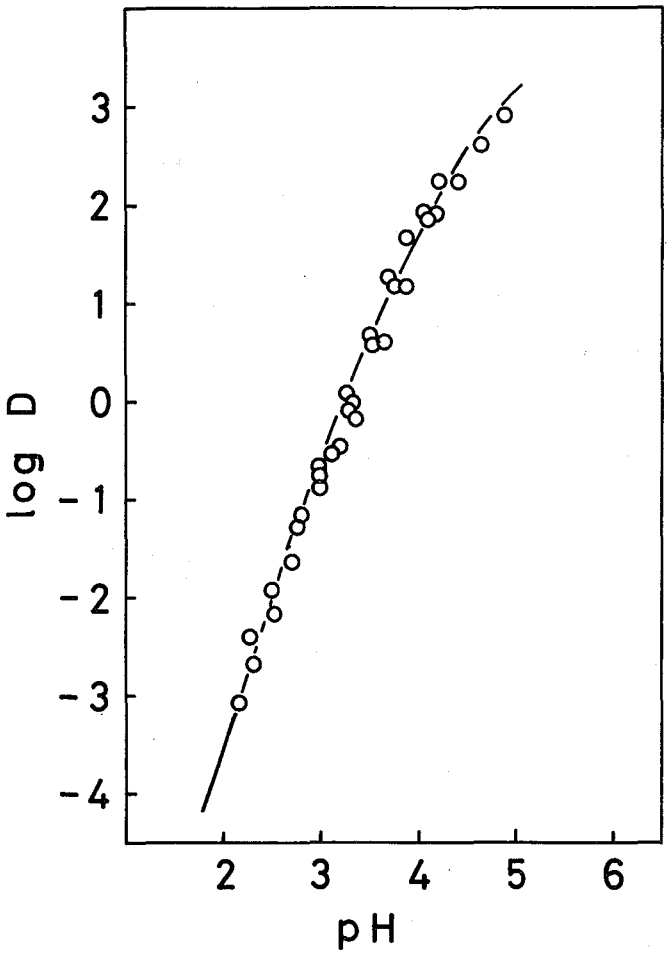


Fig.1 Variation of log D for Cm(III) as a function of pH

Aqueous phase : $HClO_4 + LiClO_4$, $\mu = 0.01$

Organic phase : 2×10^{-4} M HDEHP in hexane

文 献

1) 鈴木，川筋，深沢，第20回 放射化学討論会，1A11(1976)

2) D.F.Peppard, J.R.Ferraro, G.W.Mason, J.Inorg.Nucl.Chem., 7 , 231(1958)

3B09　逆抽出法によるトレーサー濃度のビスマスの溶存状態の研究

（静岡大理）○波多江一八郎・池上　尚・菅沼英夫

〔緒　言〕　これまでにポロニウムの溶存状態について，主として過塩素酸溶液系ならびに硝酸溶液系について研究してきたが，前回に報告したようにジチゾン四塩化炭素溶液を用いた逆抽出法によってかなり再現性の良い分配平衡の結果が得られ，それによりポロニウムの溶存状態についての知見が得られた。　塩酸溶液系における溶存状態はかなり複雑なものであることが予想されるので，これにさきだち天然放射性核種としてポロニウムと密接な関連をもつビスマスについて同様の実験を試み，トレーサー濃度の^{210}Biを用いて過塩素酸溶液系における溶存状態についてもポロニウムとほぼ同様の結果が得られたので報告する。

〔実　験〕　一定量の^{210}Bi（3N HNO_3溶液）を一定濃度のジチゾン四塩化炭素溶液（H_2Dz-CCl_4）で抽出し，ビスマスの有機標準溶液を調製した。　その1ml.を種々のpH値をもつ10ml.の過塩素酸系水溶液と分液ロート中で一定時間ふり混ぜた。　最初および分配平衡成立後の有機相から500μl.を分取してその放射能を測定し，分配比(D)を求めた。　水相のイオン強度は常に一定となるように調製し，分配平衡成立後の水相についてpHを測定した。　なお実験に用いた水・試薬・器具等はすべて極力不純物を含まないよう細心の注意を払って準備した。　またビスマスの比放射能を変化させてその効果についても調べた。

〔結果と考察〕　ビスマスの加水分解平衡　$Bi^{n+} + mH_2O \rightleftharpoons Bi(OH)_m^{n-m} + mH^+$
およびジチゾンとの錯形成反応　$Bi(OH)_m^{n-m} + nR^- \rightleftharpoons BiR_n + mOH^-$　（R^-はジチゾン残基）
から，抽出分配平衡の分配比(D)は　$D = K_{ex}\dfrac{[HR]_{org}^{n}}{[H^+]_{aq}^{n-m}}$　（ここで$K_{ex} = \dfrac{[BiR_n]_{org}[H^+]_{aq}^{n-m}}{[Bi(OH)_m^{n-m}]_{aq}[HR]_{org}^{n}}$）
となり，両辺の対数をとって
$\log D = \log K_{ex} + n\log[HR]_{org} + (n-m)pH$　を得る。　ここでpHを一定に保ち試薬の濃度を変化させれば，$\log[HR]_{org}$に対する$\log D$のプロットから傾きnが求められ抽出化学種BiR_nの組成がわかる。　また試薬濃度を一定に保ち水相のpHを変化させれば，同様にしてpHと$\log D$との関係から$(n-m)$が求められビスマスの溶存化学種$Bi(OH)_m^{n-m}$の形が決められる。

得られた主な結果は以下のとおりである。

(1)　分配平衡成立に要する振とう時間 —— 水相の酸性が強い場合（1M $HClO_4$）には5分以内で平衡に達するが，弱酸性（1M(H,Na)ClO_4, pH=3.80）では20分程度を要する。　以下すべての実験の振とう時間を25分とした。

(2)　ビスマス濃度の分配比に対する影響 —— ビスマス・キャリアーの濃度を変えて分配比を測定した結果，ほぼその影響は見られなかった。　これは少くとも実験をおこなった強

TABLE 1

THE DEPENDENCE OF THE DISTRIBUTION RATIO ON THE CONCENTRATION OF BISMUTH ADDED IN THE ORGANIC PHASE

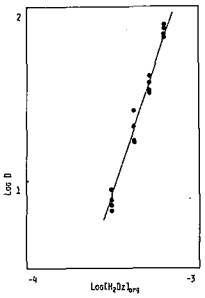
AMOUNT OF CARRIER IN CCl_4 SOLUTION (M)	LOG D
CARRIER FREE ($<1 \times 10^{-9}$)	1.20 1.22 1.04 1.12
0.92×10^{-9}	1.26 1.15 1.21 1.12
0.92×10^{-7}	1.40 1.22 1.31 1.22

AQUEOUS PHASE: 1M $HClO_4$
$[H_2Dz]_{org}$: 4.15×10^{-4} M

はたえ　いつはちろう・いけがみ　ひさし・すがぬま　ひでお

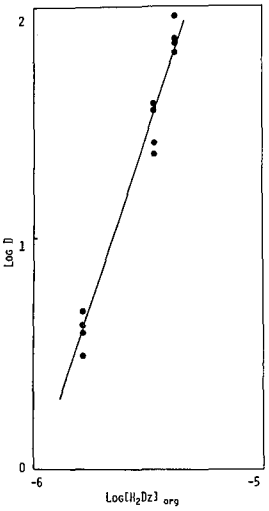
酸性溶液中ではビスマス・イオンの重合等が殆ど見られないことを示すものと考えられる。(TABLE 1 参照)

(3) ジチゾン濃度の分配比に対する影響 —— FIG. 1 および 2 に見られるように，水相が強い酸性 (1M $HClO_4$) および弱酸性 (1M (H,Na) ClO_4, pH=3.80) の場合の $\log[HR]_{org}$ の $\log D$ に対するプロットは何れも傾き 3 の直線関係にあることがわかる。 このことから抽出化学種は何れの場合もビスマス原子とジチゾン残基とが 1:3 の組成比をもつものであることを示している。



THE DEPENDENCE OF THE DISTRIBUTION RATIO ON THE CONCENTRATION OF DITHIZONE IN THE ORGANIC PHASE
aq. phase : 1M $HClO_4$

FIG. 1



THE DEPENDENCE OF THE DISTRIBUTION RATIO ON THE CONCENTRATION OF DITHIZONE IN THE ORGANIC PHASE
aq. phase: 1M (H,Na)ClO_4 , pH = 3.80

FIG. 2

(4) 水素イオン濃度の分配比に対する影響 —— FIG. 3 に種々の pH 値をもつ 1M (H,Na)ClO_4 溶液で一定濃度のビスマス・ジチゾン溶液について逆抽出をおこなった場合の $\log D$ の変化を示した。 縦軸に $(\log D - \log[HR]^3_{org})$ をとったのは，すべての pH における分配比を 1 種のジチゾン濃度だけで測定するのは不可能なためである。 図から見られるように，pH < 2 の酸性の強い領域では傾き 3 のプロットであることから，ビスマスが 3 価の陽イオン Bi^{3+} として溶存していることがわかる。 一方 pH > 3.5 の中性にいたる領域では傾きが 0 となりビスマスは主に中性の化学種 ($Bi(OH)_3$, $BiO(OH)$ など) として存在し，これらの中間領域では主として 1 価の陽イオン BiO^+ となっていることがわかった。 2 価の陽イオンの存在については，今回の実験の結果からは判定できないが，何れにしても極めてその存在範囲はせまいものと思われる。

(5) 過塩素酸イオン濃度の分配比に対する影響 —— 影響が多少あるが，本実験では常に一定濃度においておこなったので考慮しなくてもよいと考える。

以上の結果から次のような抽出機構を考えた。

強い酸性領域では

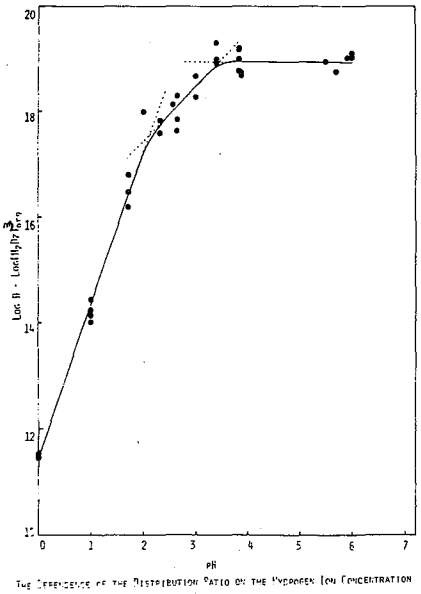
$$Bi^{3+} + 3H_2Dz \rightleftharpoons Bi(HDz)_3 + 3H^+$$

弱酸性領域では

$$BiO^+ + 3H_2Dz \rightleftharpoons Bi(HDz)_3 + H^+ + H_2O$$

pH > 3.5 の中性までの領域では

$$BiO(OH) + 3H_2Dz \rightleftharpoons Bi(HDz)_3 + 2H_2O$$



THE DEPENDENCE OF THE DISTRIBUTION RATIO ON THE HYDROGEN ION CONCENTRATION
aqueous phase: 1M(H,Na)ClO_4

FIG. 3